

„Diamonds are a girl's best friend.“

Marilyn Monroe

Über die optischen Eigenschaften präsolarer Diamanten

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Mineralogin Anja Ulrike Braatz
geboren am 30.06.1967 in Hannover

Gutachter:

- 1. Prof. Thomas Henning**
- 2. Prof. Elmar K. Jessberger**
- 3. Dr. habil. Ulrich Ott**

Tag des Rigorosums: 29.8.2000, 31.8.2000, 21.9.2000

Tag der Verteidigung: 14.11.2000

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Die Meteorite	4
2.1. Murchison	6
2.2. Allende	6
3. Der Diamant	7
3.1. Optische Eigenschaften	7
3.1.1. Infraroter Spektralbereich (6000 bis 50 cm^{-1})	8
3.1.2. Ultravioletter und visueller Spektralbereich (200 bis 800 nm)	9
3.2. Elektronenparamagnetische Resonanzabsorption	10
3.3. Entstehung und Herstellung	10
3.3.1. Diamantentstehung unter erhöhtem Druck	11
3.3.2. Diamantentstehung unter niedrigem Druck	14
4. Präsolare Diamanten	16
4.1. Isotopenanomalien	16
4.2. Chemische Zusammensetzung	18
4.3. Struktur	19
4.4. Größe	19
5. Chemische Isolation der präsolaren Diamanten	20
5.1. Lösen des Hauptteils der Meteoritenmasse	20
5.2. Entfernen des Schwefels	22
5.2.1. 1. Methode	23
5.2.2. 2. Methode	23
5.3. Oxidation eines Teils der Kohlenstoffverbindungen	23
5.4. Extraktion der Diamanten	24
5.4.1. 1. Methode	24
5.4.2. 2. Methode	25
5.4.3. 3. Methode	25
5.5. Entfernen von Graphit	25
5.6. Entfernen von Oxiden	26
5.7. Entfernen von Quarzglas	26

6. Stickstoffgehalt der präsolaren Diamanten	27
7. Spektroskopische Untersuchungen im infraroten Spektralbereich	29
7.1. Ziele der Untersuchung	29
7.2. Meßgerät und Probenaufbereitung	29
7.3. Spektrenbearbeitung	31
7.3.1. Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten	31
7.3.2. Verbinden von Spektren	31
7.4. Infrarotspektren der verschiedenen Aufbereitungsstufen	31
7.4.1. Spektren der unbehandelten Meteorite	32
7.4.2. Spektren nach der Behandlung mit konzentrierter Salz- und Flußsäure	32
7.4.3. Spektren nach der Weiterbehandlung der Probe mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung	36
7.4.4. Spektren der mit Ammoniak extrahierten Diamanten	37
7.4.5. Spektren von gereinigten Diamanten	38
7.5. Analyse der Diamantspektren	40
7.5.1. Absorptionsbanden zwischen 4000 und 3000 cm ⁻¹	42
7.5.2. Absorptionsbanden zwischen 3000 und 2800 cm ⁻¹	43
7.5.3. Die Absorptionsbande bei ~1750 cm ⁻¹	44
7.5.4. Die Absorptionsbande bei ~1620 cm ⁻¹	44
7.5.5. Absorptionsbanden zwischen 1500 und 1300 cm ⁻¹	45
7.5.6. Absorptionsbanden zwischen 1300 und 1000 cm ⁻¹	45
7.5.7. Absorptionsbanden zwischen 850 und 700 cm ⁻¹	46
7.5.8. Absorptionsbanden zwischen 650 und 500 cm ⁻¹	47
7.5.9. Die Absorptionsbande bei ~475 cm ⁻¹	47
7.5.10. Die Absorptionsbande bei ~120 cm ⁻¹	48
7.5.11. Ergebnis	48
7.6. Simulation der Stickstoffkonfiguration	49
7.7. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung	52
8. Spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten und visuellen Spektralbereich	54
8.1. Ziele der Untersuchung	54
8.2. Meßgerät und Probenaufbereitung	54
8.3. UV/VIS-Spektren präsolarer Diamanten	55
8.4. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung	57
9. Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie	58
9.1. Ziele der Untersuchung	58
9.2. Meßgerät und Probenaufbereitung	59
9.3. EPR-Spektren präsolarer Diamanten	60
9.4. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung	63

10. Beobachtung der präsolaren Diamanten im chemisch unbehandelten Meteoriten	65
10.1. Ziele der Untersuchung	65
10.2. Meßgerät und Probenaufbereitung	65
10.3. Untersuchung eines unbehandelten Meteoriten	65
11. Heizversuche	68
11.1. Im Hochtemperaturmassenspektrometer	68
11.1.1. Ziele der Untersuchung	68
11.1.2. Meßgerät und Probenaufbereitung	68
11.1.3. Ergebnis der Analyse	68
11.2. Im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop	69
11.2.1. Ziele der Untersuchung	69
11.2.2. Meßgerät und Probenaufbereitung	70
11.2.3. In-situ-Beobachtung der präsolaren Diamanten	70
11.3. Im Edelgasmassenspektrometer	71
11.4. Ergebnis	73
12. Entstehung präsolarer Diamanten	75
12.1. Folgerungen aus den HRTEM-Messungen	76
12.2. Folgerungen aus den EPR-Messungen	77
12.3. Folgerungen aus der Analyse der optischen Spektren	79
12.4. Mögliche Entstehungsgebiete präsolarer Diamanten	80
12.4.1. Supernovae	80
12.4.2. AGB-Sterne	81
12.4.3. Wolf-Rayet-Sterne	82
12.4.4. Novae	83
12.5. Zusammenfassung	83
13. Spektroskopischer Nachweis von Diamanten außerhalb des Sonnensystems	85
13.1. Optische Eigenschaften präsolarer Diamanten	85
13.1.1. Optische Eigenschaften des Diamantgitters	85
13.1.2. Der Einfluß der Oberfläche	89
13.2. Analyse der Spektren verschiedener astronomischer Objekte	91
13.2.1. Diamanten in der Umgebung von massereichen Protosternen und Herbig-Ae/Be-Sternen?	91
13.2.2. Diamanten in den Überresten von Supernovaexplosionen?	93
13.2.3. Diamanten in den zirkumstellaren Staubhüllen von AGB-Sternen?	94
13.2.4. Diamanten im interstellaren Medium?	96
13.3. Zusammenfassung	98
14. Zusammenfassung und Ausblick	99

A. Mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Meteorite	102
A.1. Murchison	102
A.2. Allende	103
B. Grundlagen verschiedener Berechnungen	105
B.1. Extraktion der Diamanten: Berechnung der Korngrößen im Bodensatz	105
B.2. Berechnung der Säulendichten von CH _x -Gruppen	105
B.3. Abschätzung des Stickstoffgehalts in Diamanten anhand der stickstoffinduzierten Absorptionsbanden	106
B.4. Abschätzung des mittleren Abstandes der präsolaren Diamanten im Meteoriten	106

1. Einleitung

Über die Existenz von Diamanten außerhalb unseres Sonnensystems wird schon seit längerer Zeit nachgedacht. So veröffentlichten zum Beispiel *Saslaw und Gaustad* im Jahr 1969 in der Zeitschrift *Nature* einen Brief, in dem sie die optischen Eigenschaften von irdischen Diamanten mit den beobachteten Extinktionseigenschaften des interstellaren Mediums verglichen und insbesondere im ultravioletten Spektralbereich des Lichts Übereinstimmungen feststellten. Es war zu diesem Zeitpunkt allerdings völlig unklar, woher die Diamanten im interstellaren Medium stammen könnten. Zwar wurden schon im 19. Jahrhundert Diamanten in den Meteoriten Novo Urei (*Kunz* 1888) und Magura (*Weinshank* 1889) entdeckt, es wurde jedoch angenommen, daß diese Diamanten unter hohen Drucken und Temperaturen im Innern von Planetoiden entstanden waren, deren Bruchstücke als Meteorite auf die Erde fielen (*Saslaw und Gaustad* 1969). Daher waren die Ausführungen von *Saslaw und Gaustad* (1969) nur einer von mehreren Versuchen, die beobachteten Absorptionseigenschaften des interstellaren Mediums zu erklären.

Erst die Entdeckung von *Lewis et al.* im Jahr 1987, daß die bis dahin als C δ bezeichnete kohlenstoffhaltige Mineralphase im säureunlöslichen Rest kohlenstoffreicher Meteorite (sogenannter kohliger Chondrite) aus nanometergroßen Diamanten besteht, gab zu neuen Überlegungen über die Existenz von Diamanten außerhalb unseres Sonnensystems Anlaß. Die von *Lewis et al.* (1987) beschriebenen Diamanten unterscheiden sich nicht nur durch ihre Größe (mittlerer Durchmesser 1-3 nm) von den bis dahin in Meteoriten gefundenen Diamanten, sondern auch durch die Zusammensetzung ihrer Isotope. Die aus den kohligen Chondriten isolierten Diamantproben enthalten Edelgase, deren isotopische Zusammensetzung so stark von der des Sonnensystems abweicht, daß man sich ihr Zustandekommen nur dadurch erklären kann, daß die Diamanten außerhalb des Sonnensystems gebildet wurden (*Lewis et al.* 1987). Messungen der isotopischen Zusammensetzung anderer Elemente in den Diamantproben zeigen außerdem eine Stickstoffanomalie (die Proben sind sehr arm an ^{15}N ; *Lewis et al.* 1987) und eine Anreicherung der Diamantproben mit Deuterium (*Carey et al.* 1987; *Virag et al.* 1989). Aufgrund der geringen Größe der Diamanten war es bisher nicht möglich, einzelne Diamantkristalle chemisch zu analysieren. Massenspektroskopische Untersuchungen von *Russell et al.* (1996) zeigen jedoch, daß der Stickstoff mit großer Sicherheit ein chemischer Bestandteil der Diamanten ist.

Lewis et al. 1987 bezeichneten die von ihnen gefundenen Diamanten als „interstellar“, weil sie nicht aus dem Sonnensystem stammen. Andere Autoren, zum Beispiel *Alexander et al.* (1990), verwenden die Bezeichnung „präsolare“, weil ihrer Ansicht nach die Diamanten schon vor der Bildung des Sonnensystems existierten. Da die Bezeichnung „interstellare Diamanten“ zu der Annahme führen könnte, daß die Diamanten im interstellaren Medium ge-

bildet wurden, jedoch die Herkunft der von *Lewis et al.* entdeckten Diamanten noch ungeklärt ist, werden in dieser Arbeit die aus kohligten Chondriten isolierten Diamanten als „präsolare Diamanten“ bezeichnet.

Im Zeitraum zwischen den Überlegungen von *Saslaw und Gaustad* (1969) und der Entdeckung der präsolaren Diamanten durch *Lewis et al.* (1987) wurde eine neue Methode zur Herstellung von Diamanten bei niedrigen Drücken entwickelt, die sogenannte CVD-Synthese (CVD = Chemical Vapor Deposition). Dadurch wurde eine Entstehung von Diamanten auch außerhalb von planetoiden Körpern vorstellbar. Eine Beschreibung der CVD-Synthese von Diamant befindet sich im Abschnitt 3.3 dieser Arbeit. Einen Überblick über die Entwicklung der CVD-Synthese von Diamanten bietet der Artikel von *Angus und Hayman* (1988).

In den folgenden Jahren entstanden verschiedene Theorien über die Herkunft der präsolaren Diamanten. Da die isotopische Zusammensetzung der in den Diamantproben gemessenen Edelgase auf eine Entstehung der Edelgase im Umfeld einer Supernovaexplosion hinweist, wurden Theorien zur Entstehung von Diamant im Rahmen einer Supernovaexplosion entwickelt. Zum Beispiel beschreiben *Tielens et al.* (1987) die mögliche Entstehung von Diamant durch die Kollision von kleinen, durch die Supernovaexplosion stark beschleunigten graphitischen Körnern, während bei *Clayton et al.* (1995) die Diamanten aus den sich abkühlenden Resten einer Supernova kondensieren. *Jørgensen* (1988) und *Lewis et al.* (1989) vertreten dagegen die Meinung, daß die Diamanten durch einen CVD-artigen Prozeß in den ausgedehnten Hüllen roter Riesensterne entstanden sein könnten und erst später mit den Edelgasen einer Supernovaexplosion „imprägniert“ wurden.

Einen indirekten Beweis für die Existenz von Diamanten außerhalb unseres Sonnensystems könnten die Untersuchungen von *Allamandola et al.* (1993) und *Guillois et al.* (1999) darstellen. Bei der Beobachtung von sogenannten Protosternen, d.h. von Sternen die sich in einer frühen Phase der Sternentwicklung befinden und von einer dichten Staubhülle umgeben sind, fanden *Allamandola et al.* (1992) eine neue Absorptionsbande bei $3,47\ \mu\text{m}$ ($2880\ \text{cm}^{-1}$) im infraroten Spektralbereich. Sie wird höchstwahrscheinlich von den Streckschwingungen tertiärer aliphatischer CH-Gruppen (vCH) verursacht. Ein Intensitätsvergleich dieser Absorptionsbande mit den ebenfalls beobachteten Absorptionsbanden aliphatischer CH₂- und CH₃-Gruppen ergab, daß sich das beobachtete Spektrum durch die Anwesenheit von kleinen Diamanten mit einer wasserstoffbedeckten Oberfläche in den Staubhüllen der beobachteten Protosterne erklären ließe. *Guillois et al.* (1999) bestätigten diese Beobachtungen.

Aufgrund der verschiedenen Hinweise, daß Diamanten auch außerhalb des Sonnensystems existieren können, wurden von *Duley* (1995), *Ugarte* (1995) und *Wickramasinghe und Hogle* (1998) erneut Berechnungen durchgeführt, ob Diamanten für die beobachtete Extinktion des Lichts im ultravioletten Spektralbereich verantwortlich sein könnten. Die Ergebnisse waren positiv, allerdings ist Diamant nicht die einzige Substanz, mit der sich die beobachteten optischen Eigenschaften des interstellaren Mediums erklären lassen (*Li und Greenberg* 1997).

Um die Genauigkeit solcher Berechnungen zu erhöhen und um die Möglichkeit zu erhalten, Diamanten im Raum jenseits unseres Sonnensystems direkt nachweisen zu können, ist es notwendig, die optischen Eigenschaften der präsolaren Diamanten so genau wie möglich zu bestimmen. Die zu diesem Zweck durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen der präsolaren Diamanten von *Lewis et al.* (1989), *Colangeli et al.* (1994), *Mutschke et al.* (1995), *Hill et al.* (1997) und *Andersen et al.* (1998) sind jedoch unvollständig. Insbesondere

die Frage, welche der beobachteten Absorptionbanden ihre Ursache in dem chemisch sehr aggressiven Isolationsprozeß der präsolaren Diamanten haben, bleibt häufig unbeantwortet.

Die Herkunft der präsolaren Diamanten und die Art und Weise ihrer Entstehung sind noch immer ungeklärt. Sie können sowohl im interstellaren Medium als auch in der expandierenden Staubwolke einer Supernova oder in den Außenbezirken eines kohlenstoffreichen roten Riesensterns entstanden sein. Auch eine Mischung von Diamanten aus mehreren Entstehungsgebieten scheint möglich. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, näheren Aufschluß über das „Wo“ und das „Wie“ ihrer Entstehung zu erhalten. Zu diesem Zweck sollen Informationen über das Spektrum von präsolaren Diamanten gewonnen werden, wie es vor dem aggressiven chemischen Isolationsprozeß der Diamanten ausgesehen hätte. Dabei ist die Bestimmung der Art und Weise, in der Stickstoff in die präsolaren Diamanten eingebaut wird, wichtig, da die optischen Eigenschaften von Diamanten entscheidend von ihrer Stickstoffkonfiguration abhängen (*Davies 1977; Walker 1979; Clark et al. 1997*). Durch die Bestimmung der optischen Eigenschaften präsolarer Diamanten soll die Möglichkeit geschaffen werden, sie anhand ihrer optischen Eigenschaften auch außerhalb des Sonnensystems nachweisen zu können.

2. Die Meteorite

Anhand ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich Meteorite grob in drei verschiedene Gruppen unterteilen: Steinmeteorite, Stein-Eisen-Meteorite und Eisenmeteorite. Diese drei Hauptklassen werden in weitere chemische Unterklassen unterteilt. Abb. 2.1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen chemischen Meteoritenklassen. Die wichtigste chemische Unterklasse ist die Klasse der Chondrite. Zu ihr gehören über 80% aller Meteorite, die auf die Erde fallen (*Heide* 1988). Die Bezeichnung „Chondrit“ beruht auf der Tatsache, daß diese Meteorite zum Teil aus millimeter- bis erbsengroßen Kugeln bestehen, den sogenannten Chondren.

Die in Abb. 2.1 gezeigten chemischen Klassen können jeweils noch in petrologische Typen von 1 bis 6 unterteilt werden. Der petrologische Typ zeigt den Metamorphosegrad eines Meteoriten an, der von Typ 1 zu Typ 6 hin zunimmt. Der Metamorphosegrad eines Meteoriten ist direkt abhängig von der Größe seines Mutterkörpers. Je höher der petrologische Typ eines Meteoriten ist, umso höheren Temperaturen und Drücken war er nach seiner Entstehung ausgesetzt und umso größer war der Körper, zu dem der Meteorit einmal gehörte. Die petrologischen Typen werden aus der Struktur und der mineralogischen Zusammensetzung der Meteorite abgeleitet. So zeigen Chondrite vom petrologischen Typ 1 scharf umrissene Chondren, die in eine sehr feinkörnige undurchsichtige Matrix eingebettet sind, während bei Typ-6-Chondriten die Matrix zu großen durchsichtigen Kristallen umkristallisiert ist, aus der sich die Chondren kaum noch hervorheben. Mit steigendem petrologischen Typ nimmt auch der Wassergehalt ab, parallel dazu verringert sich der Gehalt an Kohlenstoff und Schwefel. Chondrite vom petrologischen Typ 6 enthalten außerdem sogenannte „Sekundärminerale“, das heißt Minerale, die erst durch chemische Reaktionen zwischen den Mineralen im Verlauf der Metamorphose des Meteoriten entstanden sind (*Heide* 1988; *Bühler* 1992).

Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Diamanten wurden aus den Meteoriten Murchison und Allende isoliert. Bei diesen Meteoriten handelt es sich um kohlenstoffreiche Steinmeteorite, die als kohlige Chondrite bezeichnet werden. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Chondriten enthalten die kohligen Chondrite mehr Kohlenstoff (bis zu 5 Gew.%), Wasser (bis zu 20 Gew.%) und Schwefel (bis zu 18 Gew.% FeS), aber nur sehr wenig metallisches Eisen (*Wiik* 1956). Die kohligen Chondrite werden mit dem Kürzel C bezeichnet und sind anhand ihrer chemischen Zusammensetzung in sieben verschiedene Klassen unterteilt. Diese chemischen Klassen werden jeweils nach einem in ihnen vertretenen Meteoriten benannt, so steht zum Beispiel das V in der Bezeichnung CV für den Meteoriten Vigarano, das R in CR für Renazzo usw. (*Kallemeyn und Wasson* 1981). Die Meteorite der verschiedenen Klassen (CI, CH, CK, CM, CO, CR, CV) können in bis zu sechs verschiedene petrologische Typen unterteilt werden (Typ 1 bis Typ 6). Die meisten kohligen Chondrite gehören jedoch den petrologischen Typen 1 bis 3 an. Wie bei den gewöhnlichen Chondriten nimmt der Metamorphosegrad von

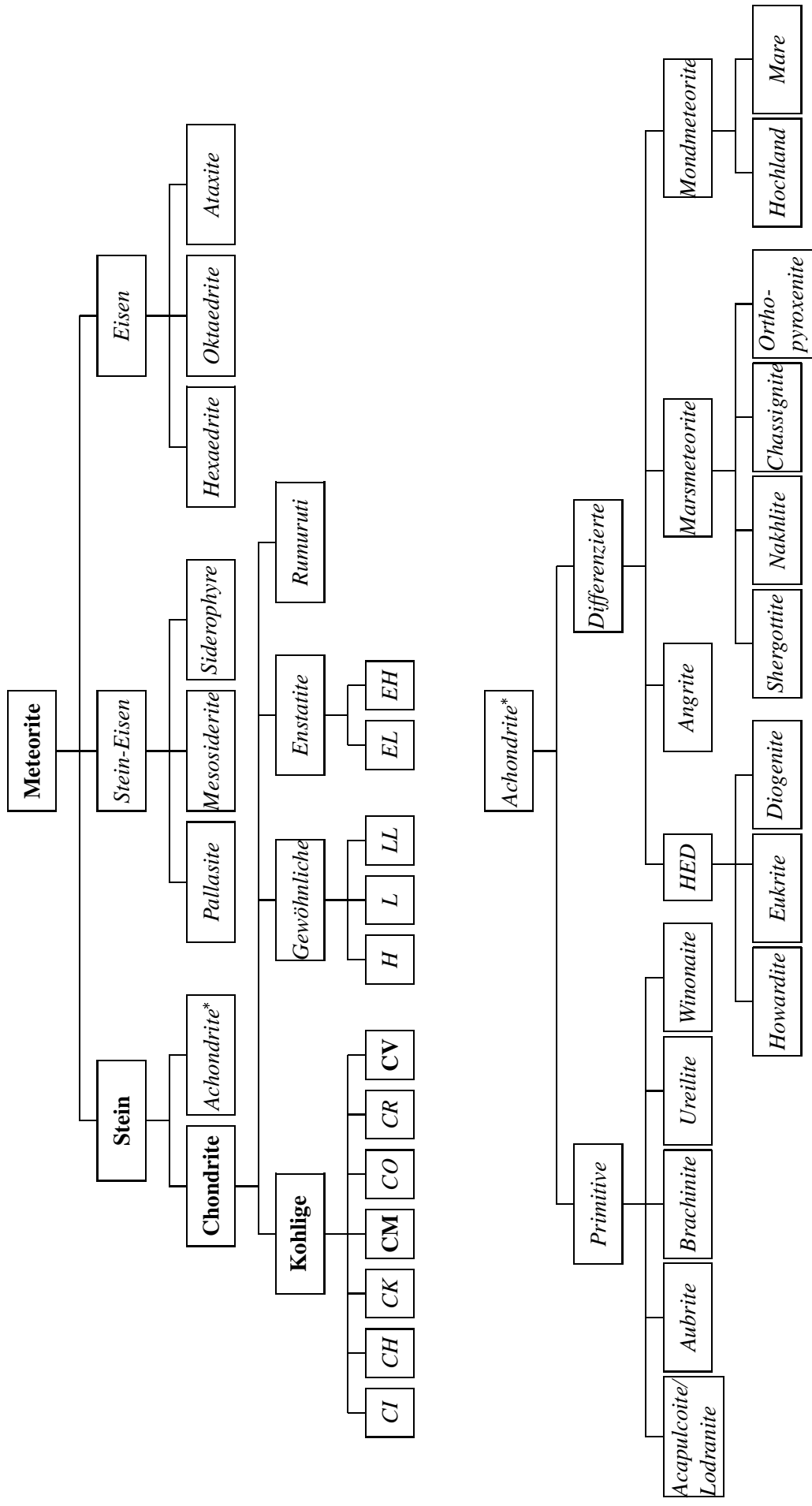


Abbildung 2.1: Übersicht über die Klassifizierung von Meteoriten. Die in dieser Arbeit untersuchten Meteorite sind mit fett gedruckten Buchstaben gekennzeichnet.
 Quelle: *Merchel* (1998)

Typ 1 nach Typ 6 hin zu. Das heißt, der Gehalt an leichtflüchtigen Elementen wie Wasser und Kohlenstoff nimmt mit steigendem petrologischen Typ ab. Ebenso nimmt der Anteil an feinkörniger, zum größten Teil aus wasserhaltigen Schichtsilikaten bestehender Matrix am Gesamtmeteoriten ab (*Wiik 1956; Van Schmus und Hayes 1974*).

2.1. Murchison

Über Murchison finden sich bei *Fuchs et al. (1973)* folgende Angaben: Der Meteoritenschauer Murchison fiel am 28. September 1969 in und um den Ort Murchison, Victoria, Australien. Chemische und mineralogische Analysen klassifizierten ihn als kohligen Chondriten der chemischen Klasse CM und des petrologischen Typs 2. Er wird daher als CM2-Chondrit bezeichnet. Murchison besteht zu 73,4 Gew.% (77 Vol.%) aus einer schwarzen feinkörnigen Matrix, die wiederum hauptsächlich aus wasser- und aluminiumhaltigen Serpentin (auch Septeclorite genannt) besteht. Der größte Teil des im Meteoriten enthaltenen Wassers (12 Gew.%), Kohlenstoffs (1,6-2,2 Gew.%) und Schwefels (1,6-4,1 Gew.%) befinden sich ebenfalls in der Matrix. Der Rest des Meteoriten (26,6 Gew.%) besteht aus vier verschiedenen Arten von Einschlüssen: a) Einkristalle und Kristallbruchstücke, b) lose zusammenhängende Kristallanhäufungen („Weiße Einschlüsse“), c) Chondren und d) Fragmente von zwei anderen Meteoritentypen (zumeist eines C3-Chondriten). Ein Großteil der Einkristalle, Kristallbruchstücke und Chondren besteht aus eisenarmen (Fayalit- bzw. Ferrosilit-Anteil < 10 Mol%) Olivin- und Pyroxenkristallen. Der Meteorit Murchison war seit seiner Entstehung keinen höheren Temperaturen als 245°C ausgesetzt (*Fuchs et al. 1973*). Bislang wurden ungefähr 100 kg des Meteoriten geborgen (*Koblitz 1994-1997*).

2.2. Allende

Die folgenden Informationen über Allende wurden einem Artikel von *Clarke et al. (1970)* entnommen. Der Meteorit Allende fiel am 8. Februar 1969 nahe Parral, Chihuahua, Mexico. Chemische und mineralogische Analysen ergaben, daß es sich bei Allende um einen kohligen Chondriten der chemischen Klasse CV und des petrologischen Typs 3 handelt. Er wird daher als CV3-Chondrit bezeichnet. Im Meteoriten lassen sich vier verschiedene Komponenten unterscheiden: a) eine schwarze feinkörnige Matrix (57 Vol.%), b) Chondren (34 Vol.%) c) irreguläre weiße Aggregate (9 Vol.%) und d) sogenannte dunkle Einschlüsse. Die Matrix besteht zum größten Teil aus eisenreichem Olivin (~50 Mol% Fayalit). Sie enthält auch den größten Teil des Schwefels. Die Chondren bestehen ebenfalls zum größten Teil aus Olivin, allerdings mit stark variierendem Eisengehalt. Der Kohlenstoffgehalt von Allende insgesamt beträgt 0,29 Gew.%. Er ist in der Matrix und in den „dunklen Einschlüsse“ angereichert (*Clarke et al. 1970*). Der Meteorit Allende zeigt Spuren einer Erwärmung auf 330-430°C (*Krot et al. 1995*). Bei seinem Fall zerbrach der Meteorit in der Atmosphäre. Bisher konnten Bruchstücke mit einem Gesamtgewicht von ungefähr 2000 kg geborgen werden (*Koblitz 1994-1997*).

Eine Auflistung der in den Meteoriten Murchison und Allende vorkommenden Minerale ist im Anhang A.

3. Der Diamant

3.1. Optische Eigenschaften

Irdische Diamanten werden anhand ihrer optischen Eigenschaften in verschiedene Diamanttypen unterteilt. Einige Diamanten zeigen von Stickstoffatomen im Diamantgitter verursachte Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich, sie werden als Typ-I-Diamanten bezeichnet. Diamanten, die diese zusätzlichen Absorptionsbanden nicht zeigen, heißen Typ-II-Diamanten. Sowohl Typ-I- als auch Typ-II-Diamanten sind in Untergruppen unterteilt. Eine Übersicht über die Klassifikation von Diamanten zeigt Tab. 3.1.

Die Unterteilung der Typ-I-Diamanten in verschiedene Untergruppen spiegelt die Tatsache wider, daß abhängig von der Konfiguration, in der die Stickstoffatome in das Diamantgitter eingebaut werden, die Diamanten unterschiedliche optische Eigenschaften aufweisen (siehe Tab. 3.2). Eine Skizze der verschiedenen Stickstoffkonfigurationen in Typ-I-Diamanten zeigt Abb. 3.1. Typ-II-Diamanten enthalten nicht genügend Stickstoff, um Absorptionsbanden im infraroten Bereich zu zeigen. Sie werden anhand ihrer Leitfähigkeit in Typ-IIa- und Typ-IIb-Diamanten unterteilt, wobei wiederum ihr Stickstoffgehalt eine wesentliche Rolle spielt. Typ-IIa-Diamanten enthalten mehr Stickstoff als Bor und sind nichtleitend. Typ-IIb-Diamanten dagegen enthalten mehr Bor als Stickstoff und sind daher halbleitend, wobei die Boratome als Akzeptoren wirken (*Field 1997; Davies 1977*).

Tabelle 3.1.: Klassifizierung irdischer Diamanten nach *Woods 1992b* und *Field 1997*.

Diamanttyp	Stickstoffgehalt [ppm]	Dominierende Stickstoffkonfiguration
IaA	≤ 3000	N-Atompaare
IaB	≤ 3000	jeweil 4 tetraedrisch um jeweils eine Leerstelle angeordnete N-Atome
Ib	≤ 500	vereinzelte N-Atome
IIa	< 2	-
IIb	$\ll 2$	-

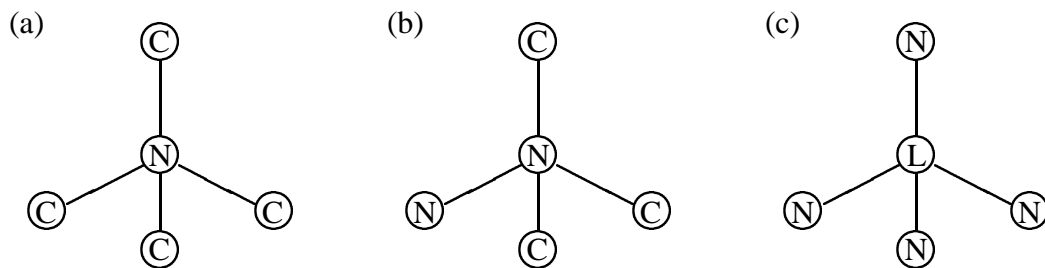


Abbildung 3.1.: Stickstoffkonfigurationen von Typ-I-Diamanten. (a) Typ-Ib-Diamant mit einzeln eingebauten Stickstoffatomen, (b) Typ-IaA-Diamant mit Stickstoffatompaaaren, und (c) Typ-IaB-Diamant mit vier tetraedisch um eine Leerstelle angeordneten Stickstoffatomen (C = Kohlenstoffatom, N = Stickstoffatom, L = Leerstelle).

3.1.1. Infraroter Spektralbereich (6000 bis 50 cm^{-1})

Im Bereich von 6000 bis 50 cm^{-1} ($1,67$ bis $200\text{ }\mu\text{m}$) lassen sich zwei Gruppen von Absorptionsbanden unterscheiden: a) Die Mehr-Phononen-Absorptionsbanden des Diamantgitters und b) die Ein-Phonon-Absorptionsbanden durch Kristallbaufehler oder Verunreinigungen des Diamanten. Reine Diamanten ohne Kristallbaufehler zeigen nur die Mehr-Phononen-Absorptionsbanden, da die Symmetrie des Diamantengitters das Auftreten von Ein-Phononen-Absorptionsbanden verbietet. Verunreinigungen und Kristallbaufehler zerstören jedoch lokal die Symmetrie des Diamantgitters, und Ein-Phonon-Absorptionsbanden können entstehen (*Lax und Burstein 1955*). Die Mehr-Phononen-Absorptionsbanden haben nur eine geringe Intensität (*Edwards 1985*), die mit steigender Temperatur etwas zunimmt (*Collins und Fan 1954*). Zwischen 80 und 300 K ist diese Intensitätserhöhung jedoch kaum meßbar. Erst ab einer Temperatur von über 300 K erhöht sich die Intensität der Mehr-Phononen-Absorptionsbanden merklich, so steigt zum Beispiel bei einer Temperaturerhöhung von 300 auf 650 K die Intensität der Mehr-Phononen-Absorptionsbanden um knapp 5% (*Collins und Fan 1954*). Die wichtigsten Absorptionsbanden von Diamanten im infraroten Spektralbereich sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Die Infrarotspektren von Diamanten können, insbesondere bei geringer Korngröße, zusätzliche Absorptionsbanden durch an der Oberfläche der Diamanten adsorbierte Verunreinigungen aufweisen. Welche zusätzlichen Banden auftreten, hängt von der Struktur und der chemischen Zusammensetzung der Verunreinigungen auf der Diamantoberfläche ab, die wiederum in starkem Maße von der Umgebung abhängen, der die Diamanten ausgesetzt sind und waren, und nur bedingt von der Struktur oder chemischen Zusammensetzung der Diamanten selbst. Deshalb soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden. In den Kapiteln 7 und 13 werden jedoch die für diese Arbeit relevanten Absorptionsbanden wasserstoff- und/oder sauerstoffhaltiger Gruppen an der Diamantoberfläche vorgestellt. Bei den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff handelt es sich um die mengenmäßig größten in den präsolaren Diamantproben beobachteten Verunreinigungen (siehe dazu Tab. 4.1 in Kapitel 4), eine Tatsache, die sich auch auf die Infrarotspektren der präsolaren Diamanten auswirkt.

Tabelle 3.2.: Absorptionsbanden von Diamant im infraroten Spektralbereich. Die jeweils stärksten Absorptionsbanden sind mit einem Stern* gekennzeichnet. (*Hardy und Smith 1961; Mecke und Langenbacher 1965; Davies 1977; Walker 1979; Clark und Davey 1984; Morelli et al. 1993; Evans 1997b*)

Mehr-Phononen-Absorptionsbanden [cm^{-1}]	Ein-Phonon-Absorptionsbanden			
	stickstoffinduziert		strahlungsinduziert	
	Typ IaA	Typ IaB	Typ Ib	[cm^{-1}]
3676	1282*	1332	1344	1530
3205	1215	1175*	1300	1293
2532	1100	1100	1130*	1212
2439	480	1010		1106*
2174*				1000
2049*				753
2024*				450
1970*				

Bei den in Tab. 3.2 aufgelisteten strahlungsinduzierten Absorptionsbanden handelt es sich um Banden, die nach einer Bestrahlung von Diamanten mit Neutronen beobachtet wurden (*Morelli et al. 1993*).

3.1.2. Ultravioletter und visueller Spektralbereich (200 bis 800 nm)

Im Bereich zwischen 200 und 800 nm zeigen stickstofffreie Typ-II-Diamanten eine Absorptionskante bei 225 nm, welche der Bandlücke des Diamanten von 5,5 eV entspricht. Stickstoffhaltige Typ-I- und in einigen Fällen auch stickstoffarme Typ-IIa-Diamanten zeigen eine vom Stickstoff verursachte „sekundäre“ Absorptionskante bei größeren Wellenlängen, zumeist zwischen 240 und 325 nm. Diese geht bei kürzeren Wellenlängen in die Absorptionkante bei 225 nm über (*Davies 1977; Chrenko et al. 1971*). Typ-II-Diamanten haben sonst keine weiteren Absorptionsbanden in diesem Bereich. Typ-I-Diamanten wiederum zeigen abhängig von ihrer Stickstoffkonfiguration verschiedene Absorptionsbanden. Diese sind in Tab. 3.3 aufgelistet. Tab. 3.3 zeigt außerdem eine Übersicht über die durch eine Bestrahlung der Diamanten mit Neutronen oder Elektronen erzeugten Absorptionsbanden.

Tabelle 3.3.: Absorptionsbanden von Diamant im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts (*Chrenko et al.* 1971; *Davies* 1977; *Palmer* 1993). Soweit die einzelnen optischen Zentren eine Bezeichnung haben, steht diese in Klammern hinter der jeweiligen Absorptionsbande.

stickstoffinduzierte Absorptionsbanden [nm]			strahlungsinduzierte Absorptionsbanden [nm]	
Typ IaA	Typ IaB	Typ Ib	Alle Typen	nur Typ I
296 (N8)	344 (N4)	270	271 (5RL)	394 (ND1)
306 (N7)	415 (N3)		311 (R11)	496 (H4)
315 (N6)	478 (N2)		412,414 (GR8)	503 (H3)
329 (N5)			416,417 (GR7)	992 (H2)
415 (N3)			419 (GR6)	
			422 (GR5)	
			427 (GR4)	
			429 (GR3)	
			430 (GR2)	
			741,745 (GR1)	

3.2. Elektronenparamagnetische Resonanzabsorption

Bei *Loubser und van Wyk* (1978) sind über die elektronenparamagnetische Resonanz von Diamanten folgende Aussagen zu finden: Eine elektronenparamagnetische Resonanzabsorption tritt immer dann auf, wenn eine Substanz ein unabgesättigtes Elektron enthält. Bei Diamanten werden EPR-Absorptionsbanden an Defekten beobachtet, die aus einer ungeraden Anzahl von Stickstoffatomen bestehen. Beispiele dafür sind der P1-Defekt, der durch ein vereinzelt eingebautes Stickstoffatom verursacht wird (der häufigsten Stickstoffkonfiguration in Typ-Ib-Diamanten) oder der hauptsächlich in Typ-IaB-Diamanten auftretende P2-Defekt, der aus drei Stickstoffatomen besteht. Auch unabgesättigte Kohlenstoff- oder Stickstoffatome an Gitterdefekten oder der Oberfläche des Diamanten verursachen EPR-Absorptionsbanden (*Loubser und van Wyk* 1978). Zum Beispiel entsteht der sogenannte H1-Defekt durch ein unabgesättigtes Kohlenstoffatom, in dessen Nähe sich ein Wasserstoffatom befindet (*Zhou et al.* 1996).

3.3. Entstehung und Herstellung

Um eine Vorstellung davon zu geben, wie die natürlichen Diamanten auf der Erde entstanden sind und welche Möglichkeiten es gibt, Diamanten künstlich zu erzeugen, sollen an dieser Stelle verschiedene Entstehungs- beziehungsweise Herstellungsprozesse von Diamanten vor-

gestellt werden. Wie in Abb. 3.2 zu erkennen ist, ist der Diamant erst bei erhöhten Drücken und Temperaturen die thermodynamisch stabilste Form des Kohlenstoffs. Trotzdem ist es gelungen, Diamanten auch unter Atmosphärendruck oder im Vakuum herzustellen. Die folgenden Herstellungs- oder Entstehungsprozesse von Diamanten sind daher grob in Hochdruck- und Niederdruckprozesse eingeteilt.

3.3.1. Diamantentstehung unter erhöhtem Druck

Umwandlung von Kohlenstoff in Diamant ohne Katalysator

Synthese aus Kohlenstoff Diamanten können durch statische Kompression von Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen wie Polyethylen, Paraffin oder auch Erdnußbutter (sic!) erzeugt werden. Der dazu erforderliche Druck beträgt 95-100 kbar (9,5-10 GPa) und die Substanzen werden auf Temperaturen zwischen 1570 und 3270 K (1300-3000°C) erwärmt. Dieser Druck- und Temperaturbereich liegt in einem Bereich des Phasendiagrammes, in dem Diamant die stabilste Form des Kohlenstoffes ist. Die so erzeugten Diamanten haben eine Größe von 1 µm oder weniger (*Burns und Davies 1997*).

Synthese aus kohlenstoffhaltigen Explosivstoffen Kohlenstoffhaltige hochexplosive Sprengstoffmischungen, wie zum Beispiel eine Mischung aus Trinitrotoluol und Cyclotrimethylen-trinitramin (TNT/RDX), werden in einem hermetisch abgeschlossenen Edeltank

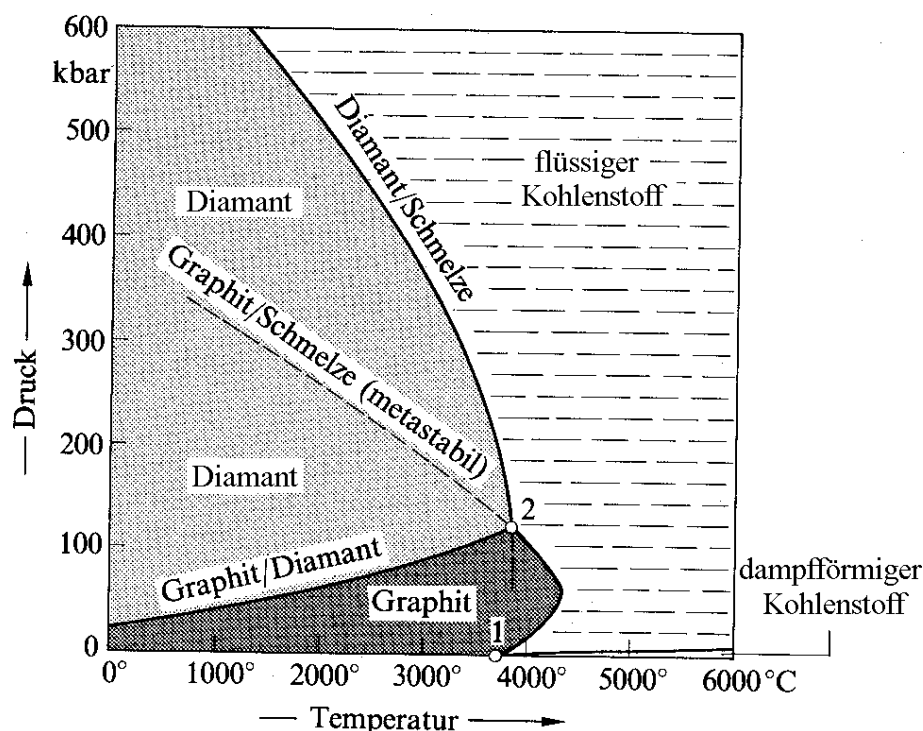


Abbildung 3.2.: Phasendiagramm von Kohlenstoff. Aus *Holleman et al. (1995)*.

gezündet. Dieser ist mit einem Inertgas gefüllt, um die Umwandlung der bei der Explosion erzeugten Diamanten in andere Formen des Kohlenstoffes zu verhindern. Die Diamanten werden durch Detonationswellen innerhalb von ca. 10^{-6} Sekunden in einer Zone mit Drücken von 200-300 kbar (20-30 GPa) und Temperaturen von 3000 bis 4000 K erzeugt. Dreißig Minuten nach der Explosion wird der Druck im Tank durch ein Ventil langsam abgelassen. Maximal 7% des eingesetzten Sprengstoffes wird in Diamanten mit einem maximalen Durchmesser von 10 nm umgewandelt. Der größte Teil der Diamanten hat jedoch einen Durchmesser von 1,5 bis 2,5 nm (*Kuznetsov et al.* 1994a).

Synthese mit Hilfe von Stoßwellen Durch die Einwirkung von Stoßwellen auf kohlenstoffhaltiges Material ist es ebenfalls möglich, Diamanten herzustellen. Auf ihrem Weg durch den Festkörper erzeugen die Stoßwellen sehr hohe Drücke und Temperaturen. Für kurze Zeit können Drücke von bis zu 1400 kbar (140 GPa) und Temperaturen bis zu 1500°C entstehen (*Buerki* 1991). Entsprechende Stoßwellen kommen zum Beispiel beim Zusammenstoß zweier Körper mit hohen Geschwindigkeiten zustande. So kann sich beim Zusammenstoß zweier Asteroiden oder beim Einschlag eines Meteoriten auf der Erde ein Teil des in den Körpern enthaltenen Kohlenstoffes in Diamant umwandeln. Es bilden sich die sogenannten Impaktdiamanten (*DeVries* 1997).

Ein anderes Beispiel für die Umwandlung von Graphit oder amorphem Kohlenstoff in Diamant durch die Einwirkung von Stoßwellen sind Teilchen-Teilchen-Zusammenstöße, wie sie nach der Explosion einer Supernova stattfinden. Bei Zusammenstößen zwischen den durch die Supernovaexplosion sehr stark beschleunigten Staubteilchen können diese zerstört werden, indem sie zerbrechen, aufschmelzen oder verdampfen. Oder die Staubteilchen überstehen den Zusammenstoß, werden jedoch durch die bei der Kollision auftretenden hohen Drücke in ihre Hochdruckmodifikation umgewandelt. So können aus kohlenstoffhaltigen Staubteilchen nach einer Kollision mit anderen Staubteilchen kleine Diamanten entstehen (*Tielens et al.* 1987).

Diamantbildung aus Kohlenstoffzwiebeln Folgende Aussagen über die Entstehung von Diamanten aus Kohlenstoffzwiebeln sind in der Veröffentlichung von *Banhart* (1999) zu finden: Kohlenstoffzwiebeln (engl. „bucky onions“) bestehen aus konzentrisch ineinandergeschachtelten Schalen. Sie werden zum Beispiel bei der Elektronenbestrahlung kleiner graphitischer oder amorpher Kohlenstoffteilchen im Elektronenmikroskop gebildet. Perfekt sphärische Kohlenstoffzwiebeln sind nur unter Elektronenbestrahlung morphologisch stabil; nach dem Ende der Bestrahlung zerfallen sie langsam wieder in ungeordneten graphitartigen oder amorphen Kohlenstoff. Kohlenstoffzwiebeln zeigen eine ausgeprägte Selbstkompression, wenn sie sich unter Elektronenbestrahlung bei erhöhten Proben Temperaturen (~ 600 K d.h. $\sim 323^\circ\text{C}$) bilden. Die Selbstkompression äußert sich in einem verringerten Abstand zwischen den Schalen: Von der Oberfläche zum Zentrum hin nimmt der Abstand zwischen den konzentrischen Schalen von außen nach innen hin ab. Er schrumpft von 0,34 nm, dem typischen Wert von Graphit, auf 0,22 nm. Um Graphitkristalle in c-Richtung so stark zu komprimieren, ist ein Druck in der Größenordnung 1000 kbar (100 GPa) notwendig.

Nach längerer Bestrahlung bei hohen Temperaturen beobachtet man in den Zentren der Zwiebeln eine Phasenumwandlung in kubische Diamantkristalle. Kohlenstoffzwiebeln wirken

als nanoskopische Druckzellen bei der Keimbildung von Diamantkristallen. Dazu sind Elektronenenergien von mindestens 200 keV, Strahlintensitäten von ca. 100 A/cm^2 und Bestrahlungszeiten von mindestens einer Stunde bei Probertemperaturen oberhalb 873 K (600°C) notwendig. Bei Bestrahlung der Kohlenstoffzwiebeln mit Ionen, zum Beispiel Neon-Ionen, wandelt sich aufgrund der viel höheren Energie der Neon-Ionen (3 MeV) ein erheblich größerer Teil der Kohlenstoffzwiebeln in Diamant um.

Ist ein stabiler Kristallkeim in der Kohlenstoffzwiebel entstanden, wachsen die Diamantkristalle unter fortgesetzter Bestrahlung so lange langsam weiter, bis sich die gesamte Zwiebel in einen ein- oder polykristallinen Diamanten umgewandelt hat. Nach Ende der Bestrahlung bleiben die so erzeugten Diamanten stabil. Offenbar ist zur Bildung von Diamantkeimen erhöhter Druck notwendig, während das weitere Wachstum der Diamanten bei abnehmendem oder sogar bei verschwindendem Druck fortschreiten kann (*Banhart und Ajayan 1996; Banhart 1997; Banhart 1999*).

Umwandlung von Kohlenstoff in Diamant mit Hilfe eines Katalysators

Katalysatoren dienen dazu, die für die Umwandlung von Kohlenstoff in Diamant nötigen hohen Drücke und Temperaturen zu verringern. Am häufigsten werden Metalle als Katalysatoren verwendet. Der größte Teil der im Handel erhältlichen Industriediamanten wird mit Hilfe von Metallkatalysatoren produziert.

Diamantsynthese in Metallschmelzen Bei dieser Herstellungsmethode wird ein Graphitstab in einer Metallschmelze aufgelöst, und das Gemisch wird einige Sekunden bis einige Stunden lang in riesigen hydraulischen Pressen dem nötigen Druck ausgesetzt. Durch die Zugabe der Katalysatoren verringert sich der zur Diamantherstellung benötigte Druck auf 55 bis 101 kbar (5,5-10,1 GPa) und die Temperatur auf 1470-2670 K ($1200\text{-}2400^\circ\text{C}$). Dieser Druck- und Temperaturbereich liegt auf oder leicht unter der Grenze zwischen stabilen und metastabilen Diamanten im Phasendiagramm des Kohlenstoffes (siehe Abb. 3.2). Die am häufigsten verwendeten Katalysatormetalle bei der Diamantherstellung sind Mischungen aus Eisen und Nickel (General Electric, USA), Mangan und Nickel (russische Firmen) und Kobalt und Eisen (De Beers, Südafrika). Andere für die Katalyse von Diamanten geeignete Metalle sind Chrom, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Tantal.

Die Diamantkörner wachsen in einer 0,1 mm dicken, mit Kohlenstoff gesättigten Grenzschicht zwischen Metallschmelze und ungelöstem Graphit. Die Wachstumsgeschwindigkeit beträgt rund 0,1 mm/Min. Die Nukleations- und Wachstumsgeschwindigkeiten nehmen mit steigenden Temperaturen und Drücken zu, die Kristallitgröße nimmt dabei jedoch ab. Temperaturgradienten in der Metallschmelze beschleunigen das Diamantwachstum, da die Löslichkeit von Kohlenstoff in der Metallschmelze stark temperaturabhängig ist. Die Kristallform ist abhängig von der Bildungstemperatur und wechselt mit zunehmender Temperatur von der Würfelform über Kubooktaeder zu oktaedrischen Kristallen. Die so gewonnenen Diamanten enthalten immer Einschlüsse des Katalysatormetalls.

Mit diesem Verfahren hergestellte Diamanten sind zumeist Typ-Ib-Diamanten. Die größten so gezüchteten Diamanten hatten einen Durchmesser von 0,9 cm (*Buerki 1991; Burns und Davies 1997*).

Diamantsynthese in Salzschnelzen An Stelle eines Metallkatalysators können auch verschiedene Salze als Katalysatoren verwendet werden, z.B. Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumhydroxid und Kalziumhydroxid. Der Mindestdruck für die Diamantherstellung beträgt dann 77 kbar (7,7 GPa) statt 50 kbar, und die Mindesttemperatur erhöht sich von 1670 auf 2420 K (2150°C). Die so erzeugten Diamanten haben eine Größe von 20 µm (*Burns und Davies 1997*).

Hydrothermale Diamantsynthese *Zhao et al. (1997)* entwickelten eine hydrothermale Synthese von Diamanten aus einer Mischung von Kohlenstoff, Wasser und Nickelpulver. Bei einem Druck von 1,4 kbar (0,14 GPa), einer Temperatur von 1070 K (800°C) und Nickel als Katalysator scheidet sich Diamant ab. Die Größe der so entstandenen Diamanten liegt zwischen 10-100 µm (*DeVries 1997; Zhao et al. 1997*).

Die meisten auf der Erde gefundenen natürlichen Diamanten entstehen im oberen Erdmantel oder auch etwas tiefer bei Temperaturen von 1170-1670 K (900-1400°C) und Drücken von 45-76 kbar (4,5-7,6 GPa). Die Diamanten enthalten häufig Einschlüsse von Mineralen, in deren Umgebung sie sich gebildet haben, zum Beispiel Sulfide, Silikate und Oxide. Da sie keine Katalysatormetalle enthalten, nimmt man an, daß sie durch einen ähnlichen Prozeß, wie die hydrothermale Synthese ihn darstellt, entstanden sind (*DeVries 1997; Harris 1997*).

3.3.2. Diamantentstehung unter niedrigem Druck

Synthese durch radioaktive Strahlung Bei der radioaktiven Bestrahlung von Kohle durch den Zerfall von Uranerzen in der Nachbarschaft werden kleine polykristalline Diamantaggregate erzeugt, die als Carbonados bezeichnet werden. Die isotopische Zusammensetzung des Kohlenstoffs in den Carbonados entspricht der von biogenem Kohlenstoff. Sie enthalten Edelgase aus der Atmosphäre, Mineraleinschlüsse, die aus der Kruste stammen und einen erheblichen Anteil an Xe und Kr aus dem radioaktivem Zerfall von Uran (*Daulton et al. 1995; Ozima und Tatsumoto 1997*). *Daulton et al. (1995)* und *Ozima und Tatsumoto (1997)* vertreten daher die Ansicht, daß die Carbonados durch eine intensive Bestrahlung von biogenem Kohlenstoff mit Ionen entstanden sind, welche durch den Zerfall von Uran und Thorium freigesetzt wurden. Dabei könnte ein ähnlicher Mechanismus, wie er bei der Entstehung von Diamant aus Kohlenstoffzwiebeln beobachtet wird, eine Rolle spielen. Bei der Bestrahlung von kohlenstoffhaltigen Material wird außerdem ein großer Teil der C-H-Bindungen des Kohlenstoffs zerstört, wodurch eine Verarmung des bestrahlten Materials an Wasserstoff beobachtet wird (*Ozima und Tatsumoto 1997*).

CVD-Synthese von Diamanten Bei der CVD-Synthese (CVD = Chemical Vapor Deposition) von Diamanten wird ein Gasgemisch aus molekularem Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen so hoch erhitzt, bis die Kohlenwasserstoffe dissoziieren und sich Radikale bilden. Die Kohlenwasserstoffradikale sind sehr reaktiv und können neue Kohlenstoffverbindungen, zum Beispiel Graphit und Diamant, bilden. Dabei behindert der molekulare Wasserstoff zwar die Neubildung von Kohlenstoffverbindungen, er unterdrückt die Graphitbildung jedoch stärker als die Diamantbildung. Durch die Zugabe von Wasserstoffradikalen kann man das Reaktions-

gleichgewicht weiter in Richtung der Diamantbildung verschieben, da der Graphit sehr viel stärker von den Wasserstoffradikalen angegriffen und zerstört wird als der Diamant (*Angus und Hayman* 1988).

Ein CVD-Reaktor besteht aus einer Vakuumkammer, die ein zu beschichtendes Substrat enthält. Dann wird das Gasgemisch eingelassen und erhitzt, bis sich ein Plasma bildet. Geheizt wird mit Mikrowellen (Micro Wave Plasma Chemical Vapor Deposition, kurz MWPCVD) oder einem heißen Draht (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, kurz HFCVD), bis das Gasgemisch eine Temperatur zwischen 970 und 5000 K (700 und 4730°C) erreicht hat. Andere Möglichkeiten, das Gasgemisch zu erhitzen, sind elektrische Bogenentladungen oder ein Induktionsofen. Der Gasdruck liegt zwischen $1,3 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ kbar (0,13-100 Pa) (*Buerki* 1991; *Dischler und Wild* 1998).

Je nach der verwendeten Methode wurden Wachstumsgeschwindigkeiten von 0,1-1000 μm pro Stunde erreicht (*Buerki* 1991).

Diamantsynthese durch eine Acetylenflamme Eine etwas andere Methode, CVD-Diamanten herzustellen, beruht darauf, daß eine Acetylenflamme genügend Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffradikale produziert, um CVD-Diamanten herzustellen. Hält man daher eine Acetylenflamme an eine gekühlte Metalloberfläche, scheidet sich Diamant auf der Oberfläche ab (*Dischler und Wild* 1998).

Homogene Nukleation von Diamant Bei der homogenen Nukleation von Diamant bilden sich Partikel in der Gasphase aus atomaren, molekularen oder ionischen Bausteinen, ohne daß Oberflächen an den Reaktionen beteiligt sind. Es wird kein Substrat benötigt, auf dem sich der Diamant abscheidet.

Ein Gasgemisch aus Kohlenwasserstoffen, molekularem Wasserstoff und einem Trägergas oder nur aus Kohlenwasserstoffen mit einem Trägergas wird in eine Reaktionskammer eingelassen. Als Trägergase werden Argon, molekularer Stickstoff oder molekularer Sauerstoff verwendet. Die für die Erzeugung von Kohlenwasserstoffradikalen nötige Energie wird mit Hilfe eines Infrarotlasers (*Buerki* 1991) oder in Form von Mikrowellen (*Frenklach et al.* 1989) eingebracht. Bei dieser Methode entstehen neben Diamanten auch verschiedene andere Kohlenstoffverbindungen, zum Beispiel Graphit, Polyaromate, hochmolekulare Polymere und amorpher Kohlenstoff.

Das Verfahren der CO_2 -Laser induzierten Gasphasensynthese findet im Temperaturbereich von 770-820 K (500-550°C) statt. Die Reaktion setzt erst ab einem Druck oberhalb $5 \cdot 10^{-4}$ kbar (50 Pa) ein (*Buerki* 1991).

Die Wachstumsrate der durch homogene Nukleation entstandenen Diamanten beträgt 5,7 $\mu\text{m/s}$, der maximale Durchmesser 18 μm . Der mittlere Durchmesser des größten Teils der Diamanten ist jedoch kleiner als 50 nm. Ihre Form ist hexagonal oder kubisch, einige Diamanten zeigen mehrfache Zwillingsbildung (*Buerki* 1991).

4. Präsolare Diamanten

Präsolare Diamanten wurden zuerst im Meteoriten Allende nachgewiesen (*Lewis et al.* 1987). Seitdem entdeckte man sie auch in vielen anderen chondritischen Meteoriten. Der Gehalt an präsolaren Diamanten nimmt jedoch mit wachsendem Metamorphosegrad des Meteoriten ab (*Huss und Lewis* 1994b). Wahrscheinlich werden sie durch einen oxidativen, temperaturabhängigen Prozeß zerstört (*Alexander et al.* 1990). Daraus folgt: Je höher die Temperatur ist, der das Meteoritenmaterial seit seiner Entstehung ausgesetzt war, desto geringer ist sein Anteil an präsolaren Diamanten. *Huss und Lewis* (1994b) errechneten, daß bei einer Erwärmung des Meteoritenmaterials auf 600-650°C ungefähr 75% der ursprünglich vorhandenen präsolaren Diamanten zerstört werden. Von den in dieser Arbeit untersuchten Meteoriten Allende und Murchison weist der Meteorit Allende mit einer Metamorphosetemperatur von 330-430°C (*Krot et al.* 1995) einen höheren Metamorphosegrad auf als der Meteorit Murchison, der nur Temperaturen bis zu 250°C ausgesetzt war (*Fuchs et al.* 1973). Daher ist auch der Gehalt an präsolaren Diamanten unterschiedlich: Während der Meteorit Murchison im Durchschnitt 400 ppm präsolare Diamanten (*Amari et al.* 1994) enthält, sind es bei dem Meteoriten Allende nur 250 ppm (*Huss und Lewis* 1994b).

Die präsolaren Diamanten sind die mengenmäßig größte Fraktion der bisher in Meteoriten nachgewiesenen extrasolaren Materie. Ihr Anteil kann bis zu 1436 ppm der Gesamtmasse eines Meteoriten ausmachen, wie es zum Beispiel beim kohligen C1 Chondriten Orgueil der Fall ist (*Huss und Lewis* 1995). Bei einem Kohlenstoffgehalt des Meteoriten Orgueil von 3,5 Gew.% (*Heide* 1988) folgt, daß etwas mehr als 4% des im Meteoriten Orgueil vorhandenen Kohlenstoffes in Form von Diamanten vorliegt.

4.1. Isotopenanomalien

Die in den präsolaren Diamanten enthaltenen Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon) können in drei verschiedene Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Isotope eingeteilt werden, die im Edelgasmassenspektrometer bei verschiedenen Temperaturen freigesetzt werden (*Huss und Lewis* 1995). Die Abb. 4.1 zeigt am Beispiel des Edelgases Xenon, wie stark die isotopische Zusammensetzung der Edelgasphasen von der des Sonnensystems abweicht. Die Edelgasphasen werden als P3-, HL- und P6-Phase bezeichnet und haben folgende Eigenschaften:

P3: Die isotopische Zusammensetzung der Edelgase in dieser Phase weicht nicht nachweisbar von der des Sonnensystems ab (siehe Abb. 4.1a). Sie wird im Vakuum (10^{-7} Pa) bei Temperaturen unterhalb 800° freigesetzt.

HL: Die Bezeichnung HL steht für „heavy“ und „light“. In dieser Edelgasphase sind die leichten und die schweren Isotope des Edelgases Xenon gegenüber den mittelschweren Isotopen derselben Elemente stark angereichert (siehe Abb. 4.1b). Die anderen Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton) zeigen korrelierte Isotopenanomalien. Diese Phase weicht in ihrer isotopischen Zusammensetzung am stärksten von der des Sonnensystems ab und wird im Vakuum (10^{-7} Pa) bei Temperaturen über 1000°C freigesetzt.

P6: Diese Edelgasphase wird im Vakuum (10^{-7} Pa) bei noch höheren Temperaturen als die Edelgasphase HL freigesetzt. Die Zusammensetzung der P6-Edelgasphase konnte jedoch nicht genau bestimmt werden, da sie nur mit der HL-Edelgasphase vermischt freigesetzt wird. Abb. 4.1c zeigt daher zwei von *Huss und Lewis* (1994a) berechnete mögliche Zusammensetzungen der P6-Edelgasphase. Die gestrichelte Linie entspricht einer eher „planetaren“ Zusammensetzung der P6-Phase, während die gepunktete Linie eine der Phase HL ähnliche Zusammensetzung der P6-Phase annimmt.

Neben den erwähnten Edelgasen enthalten die Diamanten bis zu 1 at.% Stickstoff, dessen isotopische Zusammensetzung gegenüber der des Sonnensystems eine Anreicherung von ^{14}N zeigt (*Russell et al.* 1996). Die isotopische Zusammensetzung des Kohlenstoffs (das Verhältnis von ^{12}C zu ^{13}C) zeigt dagegen keine wesentlichen Abweichungen von der des Sonnensystems (*Russell et al.* 1996). Dasselbe gilt für das Verhältnis der Magnesiumisotope (*Besmehn et al.* 1999). Der in den präsolaren Diamanten ebenfalls enthaltene Wasserstoff zeigt eine Anreicherung von Deuterium (*Carey et al.* 1987; *Virag et al.* 1989). In den präsolaren Diamanten vorhandenes Tellur besteht nur aus den schweren Isotopen ^{128}Te und ^{130}Te . Es wird daher auch als Te-H bezeichnet (*Richter et al.* 1998).

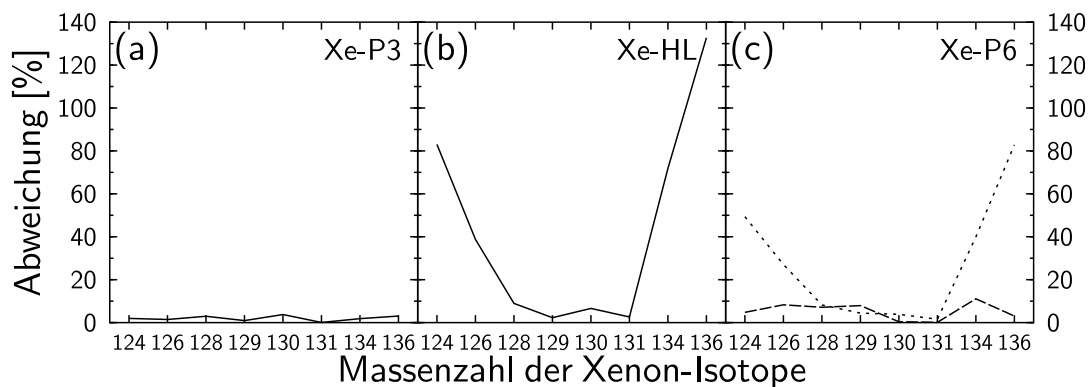


Abbildung 4.1.: Abweichung der in den präsolaren Diamanten gemessenen Edelgase von der mittleren Zusammensetzung des Sonnensystems. Für die Berechnung der Abweichung wurde die von *Huss und Lewis* (1994a) gemessene isotopische Zusammensetzung des Xenons in präsolaren Diamanten mit der von *Anders und Grevesse* (1989) berechneten, auf Messungen des Sonnenwinds beruhenden, isotopischen Zusammensetzung des Xenons im Sonnensystem verglichen. Die Meßwerte sind auf das Isotop ^{132}Xe normiert.

4.2. Chemische Zusammensetzung

Lewis et al. (1991) analysierten eine speziell gereinigte, aus dem Meteoriten Allende isolierte Diamantprobe auf ihre quantitative chemische Zusammensetzung. Dabei wurden für die einzelnen Elemente verschiedene Meßmethoden verwendet: Der Gehalt an He, Ne, Ar, Kr, Xe, N, Rb, Sr und Ba wurde massenspektrometrisch bestimmt, H und Si mit einer Ionenmikrosonde. Der Anteil des Sauerstoffs wurde ebenfalls mit einer Ionenmikrosonde und durch Titration bestimmt und der Gehalt an Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Os und Ir mit Hilfe der INAA (INAA = Instrumental Neutron Activation Analysis) gemessen. Die bei *Lewis et al.* (1991) veröffentlichten Daten über die chemische Zusammensetzung der präsolaren Diamanten zeigen allerdings nur die Abweichung des jeweiligen Elements von der mittleren chemischen Zusammensetzung des Sonnensystems. Mit Hilfe der bei *Anders und Grevesse* (1989) in Tabelle 1 veröffentlichten Daten über die mittlere chemische Zusammensetzung des Sonnensystems wurden aus den von *Lewis et al.* (1991) veröffentlichten Daten die in Tab. 4.1 aufgelisteten Absolutwerte errechnet.

Der angegebene Gehalt an Edelmetallen, insbesondere des Iridiums, ist gegenüber dem tatsächlichen Wert zu hoch, da diese Elemente nur sehr schwer in Lösung zu bringen sind (*Lewis et al.* 1991). Untersuchungen mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop von *Daulton et al.* (1996) zeigten außerdem, daß neben den Diamanten auch immer Graphit und Siliziumkarbid (SiC) in den meteoritischen Proben vorhanden sind. Die Anwesenheit von SiC ist möglicherweise für den relativ hohen Siliziumgehalt der präsolaren Diamantproben verantwortlich.

Aus der Tab. 4.1 geht hervor, daß die mengenmäßig größten Verunreinigungen in präsolaren Diamanten Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff sind. Während ein Stickstoffgehalt von 0,2 at.% für stickstoffhaltige Diamanten nicht ungewöhnlich ist (siehe die Tab. 3.1 in Kapitel 3), enthalten die präsolaren Diamantproben einen extrem hohen Anteil an Wasserstoff (17,31 at.%) und Sauerstoff (1,48 at.%). Diese lassen sich nur dadurch erklären, daß sich der

Tabelle 4.1.: Chemische Zusammensetzung präsolarer Diamanten. Gemessen von *Lewis et al.* (1991) und berechnet mit Hilfe der Daten von *Anders und Grevesse* (1989)

Element	Anteil [Atom%]	Element	Anteil [Atom%]	Element	Anteil [Atom%]
Ar	$8,06 \cdot 10^{-7}$	He	$2,18 \cdot 10^{-3}$	Os	$5,42 \cdot 10^{-5}$
Ba	$1,57 \cdot 10^{-7}$	Ir	$2,80 \cdot 10^{-3}$	Rb	$1,85 \cdot 10^{-8}$
C	80,96	Kr	$1,17 \cdot 10^{-8}$	Ru	$4,97 \cdot 10^{-5}$
Co	$1,40 \cdot 10^{-4}$	N	0,20	Sc	$2,16 \cdot 10^{-6}$
Cr	$8,36 \cdot 10^{-4}$	Ne	$8,96 \cdot 10^{-6}$	Si	0,04
Fe	0,02	Ni	$3,07 \cdot 10^{-3}$	Sr	$4,00 \cdot 10^{-8}$
H	17,31	O	1,48	Xe	$3,77 \cdot 10^{-8}$

größte Teil der Wasserstoff- und Sauerstoffatome an der Oberfläche der präsolaren Diamanten befindet. Das hat Auswirkungen auf das Infrarotspektrum präsolarer Diamanten, wie in Kapitel 7 zu sehen ist.

4.3. Struktur

Elektronenbeugungsaufnahmen von präsolaren Diamanten zeigen die gleiche kubisch flächenzentrierte Diamantstruktur, wie sie auch bei irdischen Diamanten beobachtet wird, wenn auch mit wegen der geringen Korngröße etwas verbreiterten Beugungslinien (*Lewis et al.* 1987; *Blake et al.* 1988; *Fraundorf et al.* 1989). Die Gitterkonstante präsolarer Diamanten beträgt 0,365 nm und ist damit um 2% größer als der für irdische Diamanten gemessene Wert von 0,35667 nm, wie er in der ASTM-Kartei registriert ist (*Blake et al.* 1988). Das erklärt sich aus der geringen Größe der Diamanten, wodurch sich durch die Oberfläche verursachte Verzerrungen der C-C-Bindungen überproportional auf die Länge der Gitterkonstante auswirken. *Vanderbilt und Louie* (1984) berechneten für sehr kleine Diamantkristalle eine Dehnung der C-C-Bindung um 8,1% in den äußersten beiden Atomschichten.

Ungefähr 50% der präsolaren Diamanten aus Murchison und Allende zeigen Zwillingsbildungen. Es wurden einfache, entlang der {111}-Ebene miteinander verwachsene Zwillingskristalle und sogenannte „Sternzwillinge“ beobachtet. Letztere sind Mehrfachzwillinge aus fünf von einem gemeinsamen Startpunkt ausgehenden, entlang der {111}-Ebene verwachsenen Domänen, die einen Kristall mit einer pseudo-pentagonalen Morphologie erzeugen (*Daulton et al.* 1996).

Außerdem berichten *Daulton et al.* (1996) über die Entdeckung von einigen Lonsdaleitkristallen, eines Polytyps des Diamanten mit hexagonaler (2H) Struktur.

4.4. Größe

Eine Größenbestimmung der präsolaren Diamanten durch die von der geringen Korngröße verursachten Verbreiterungen der Elektronenbeugungsringe ergab einen mittleren Korndurchmesser von $\sim 1,6$ nm (*Fraundorf et al.* 1989). Eine direkte Messung der Korndurchmesser mit Hilfe von unter dem Elektronenmikroskop aufgenommenen Fotos ergab mittlere Durchmesser von 2,6 nm (*Lewis et al.* 1989) und 2,6-3,0 nm (*Daulton et al.* 1996). Die Diamanten zeigen eine logarithmisch normale Größenverteilung, ein Hinweis auf Wachstums- an Stelle von Fragmentationsprozessen bei ihrer Entstehung (*Lewis et al.* 1989; *Anders und Zinner* 1993).

5. Chemische Isolation der präsolaren Diamanten

Die Aufgabe, präsolare Diamanten aus einem Meteoriten zu isolieren, ähnelt sehr dem Problem, eine Stecknadel im Heuhaufen zu finden. Da es bisher nicht möglich war, präsolare Diamanten direkt zu isolieren, besteht die einzige Möglichkeit darin, den gesamten Meteoriten zu zerstören, um an die präsolaren Staubteilchen zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde von *Amari et al.* (1994) ein umfangreicher chemischer Aufbereitungsprozeß entwickelt, der den Meteoriten nach und nach zerstört und nur chemisch sehr stabile Minerale oder Elemente übrigläßt. Zu diesen gehören neben den präsolaren Diamanten auch Graphit, Korund (Al_2O_3), Hibonit ($(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$), Karbide (SiC , TiC , MoC) und diverse schwerlösliche Edelmetalle (Ir, Au etc.). Aufgrund verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften (geringe Größe, oxidierte Oberfläche) der präsolaren Diamanten ist es möglich, sie in Form eines Kolloids von den anderen schwerlöslichen Mineralen abzutrennen und so eine relativ reine Diamantprobe zu gewinnen (die chemische Zusammensetzung einer solchen Diamantprobe zeigt die Tab. 4.1 im vorherigen Kapitel). Abb. 5.1 zeigt eine verkürzte und vereinfachte Übersicht des in dieser Arbeit verwendeten Isolationsprozesses der präsolaren Diamanten. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Aufbereitungsschritte ist in den Abschnitten 5.1 bis 5.7 zu finden.

Insgesamt wurden mit Hilfe des in Abb. 5.1 beschriebenen Isolationsprozesses aus einer Gesamtmenge von 96,88 g des Meteoriten Murchison und 114,08 g des Meteoriten Allende die präsolaren Diamanten isoliert.

5.1. Lösen des Hauptteils der Meteoritenmasse

Als erstes wurden Stücke mit einem Gesamtgewicht von ungefähr zehn Gramm vom Meteoriten abgeschlagen und in einem eisernen Mörser zerkleinert. Je 5 g des Gesteinspulvers wurden in den Tefloneinsatz einer Säureaufschlußbombe eingewogen. Das entsprach der größten Probenmenge, für die die Bomben zugelassen waren. Die Säureaufschlußbomben stammten von der Firma Parr und waren für maximal 125 ml Flüssigkeit zugelassen.

Zu den Proben wurden abwechselnd 30 ml konzentrierte Salzsäure (32%) und eine 1:1-Mischung aus konzentrierter Salz- und Flußsäure gegeben. Die Flußsäure hat eine Konzentration von 48%. Um die Wirksamkeit der Säuren zu erhöhen, wurden die Teflonbecher mit den Proben entweder in ein mit destilliertem Wasser gefülltes und auf 80°C erwärmtes Ultraschallbad gestellt oder in eine Säureaufschlußbombe aus Edelstahl gesteckt und im Trockenschrank

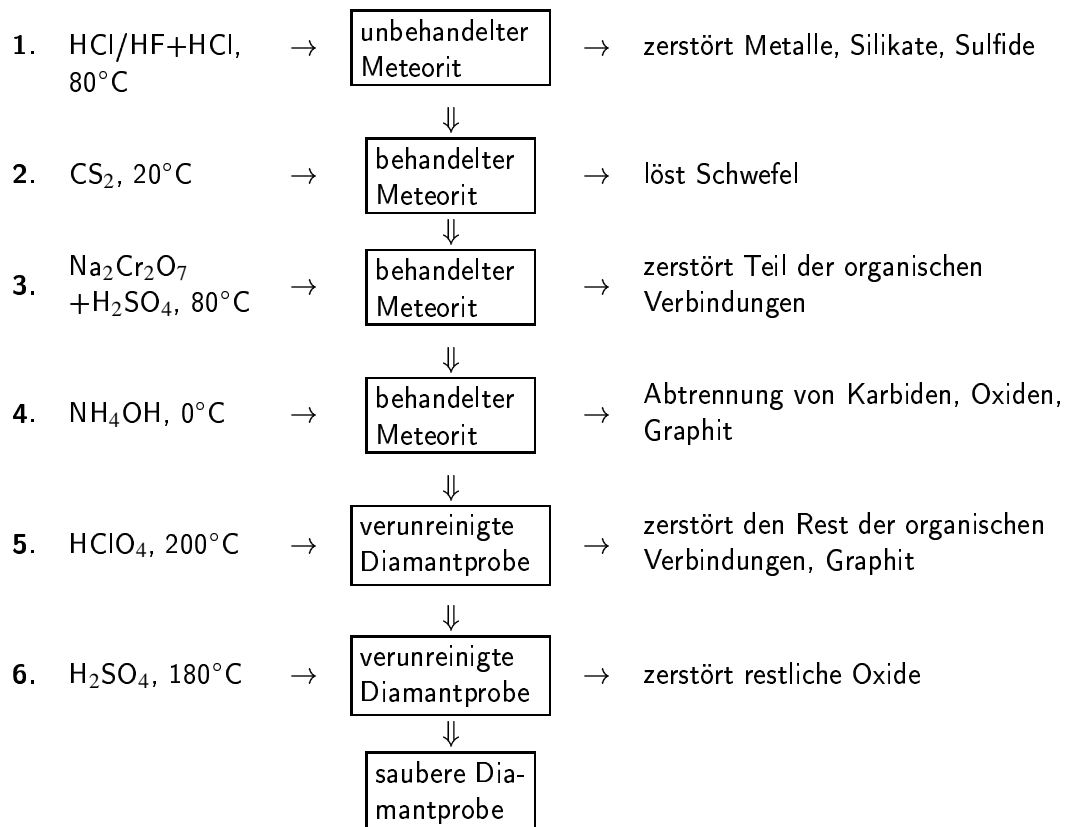


Abbildung 5.1.: Übersicht über den in dieser Arbeit verwendeten chemischen Isolationsprozeß der präsolaren Diamanten. Links stehen die zur Probe gegebenen Chemikalien, rechts ihre Wirkung auf die meteoritischen Proben. Der Isolationsprozeß beruht auf dem von *Amari et al.* (1994) entwickelten Isolationsprozeß präsolarer Diamanten.

auf 180°C erhitzt. Nachdem die Säure mehrere Stunden lang auf die Proben einwirken konnte, wurden die Proben zentrifugiert, die überstehende Säure abpipettiert und neue Säure zu den Proben gegeben. Diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis die abpipettierte Säure keine gelbliche von Fe^{3+} -Ionen herrührende Verfärbung mehr zeigte.

Da die Aufbereitung der Proben mit Hilfe der Säureaufschlußbomben schneller vonstatten ging als im Ultraschallbad, wurden die Proben nach einiger Zeit nur noch in den Bomben aufgeschlossen. Der Meteorit Allende, mit dessen Behandlung später begonnen wurde, wurde daher fast nur mit Hilfe der Säureaufschlußbomben aufgeschlossen.

Nachdem die abpipettierte Säure nicht mehr gefärbt war, wurden die konzentrierten Säuren mit verdünnter Salzsäure (pH 2) aus den Proben herausgewaschen. Ein Waschen der Proben mit Wasser wurde vermieden, da die präsolaren Diamanten bei einem pH-Wert >2 dazu neigen, kolloidal zu werden und so bei der Verwendung einer weniger sauren Waschlösung ein Teil der Diamanten verloren gehen würde (näheres dazu im Abschnitt 5.4). Anschließend wurden die Probenbehälter in die Stahlbomben gesteckt, auf eine Heizplatte gestellt und die Proben bei ca. 250°C eingetrocknet, um das bei der Reaktion der Silikate mit der Flußsäure gebildete SiF_4 abzuräumen.

Bei einigen Proben ergaben Messungen des Infrarotabsorptionsspektrums, daß sie schwerlösliche Fluoride enthielten, insbesondere wasserhaltiges Aluminiumfluorid $\text{AlF}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und Magnesiumfluorid MgF_2 . Zu diesen Proben wurde eine 25%ige Aluminiumchloridhexahydrat($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)-Lösung gegeben. Dann wurden die Proben einen Tag lang in ein Ultraschallbad bei 80°C gestellt. Das Magnesiumfluorid reagierte mit der Aluminiumchloridlösung zu einer leichter löslichen Verbindung und konnte herausgewaschen werden. $\text{AlF}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist in der Wärme löslich (Weast 1970-71) und ging durch die Erwärmung der Probe im Ultraschallbad ebenfalls in Lösung. Die Behandlung mit Aluminiumchloridhexahydratlösung wurde noch zweimal wiederholt. Nach der dritten Behandlung konnten im Infrarotabsorptionsspektrum kaum noch Fluoridbanden festgestellt werden.

Nach Abschluß dieses und jedes folgenden Aufbereitungsschrittes wurde eine kleine Menge Probenmaterial für spätere Untersuchungen aufgehoben. Am Anfang hatten diese Proben einen Umfang von einem oder mehreren Milligramm. Nach der Abtrennung der Diamanten schrumpfte ihr Umfang auf Bruchteile eines Milligramms, um die Ausbeute an präsolaren Diamanten nach Abschluß des Isolationsprozesses nicht zu sehr zu verringern.

Bodensätze, die nach einiger Zeit aus den abpipettierten Säuren ausfielen, wurden, wenn sie grau oder schwarz waren, abzentrifugiert und zusammen mit dem ursprünglichen Probenmaterial weiterbehandelt. Weiße Bodensätze wurden an dieser Stelle des Isolationsprozesses ignoriert, da sie zum größten Teil aus schwerlöslichem Aluminium- und Magnesiumfluorid bestanden.

5.2. Entfernen des Schwefels

Aufgrund der Zerstörung der in den Meteoriten enthaltenen Sulfide durch die in vorherigen Aufbereitungsschritt verwendeten Säuren bestehen die Proben zu diesem Zeitpunkt ungefähr zu einem Drittel aus elementarem Schwefel. Dieser soll durch die Zugabe von Schwefelkohlenstoff (CS_2), in dem Schwefel gut löslich ist, entfernt werden.

5.2.1. 1. Methode

Da Schwefelkohlenstoff nicht wasserlöslich ist, wurden die trockenen Proben in einem kleinen Teflonbecher mit Alkohol (Ethanol) gewaschen. Anschließend wurde der Schwefelkohlenstoff hinzugegeben und die Proben eine halbe Stunde lang im unbeheizten Ultraschallbad dispergiert. Die Becher wurden einen Tag stehen gelassen, damit sich die Proben absetzen konnten. Am nächsten Tag wurde das CS_2 abpipettiert, neues CS_2 aufgefüllt und die Proben erneut dispergiert. Insgesamt wurde dreimal Schwefelkohlenstoff dazugegeben und wieder abpipettiert.

Nach der CS_2 -Behandlung wurden die Proben mit Alkohol (Methanol) und Aceton gewaschen, um das CS_2 zu entfernen. Dabei blieb ein großer Teil der Probe in der Waschlösung hängen. Durch Eindampfen der Waschlösung konnte dieser Rest zum Ausfallen gebracht werden.

5.2.2. 2. Methode

Da beim Waschen der Proben mit Alkohol ein erheblicher Teil der Probe in der Waschlösung blieb und nur umständlich wiederzugewinnen war, wurde mit Ausnahme der ersten Probe bei allen anderen Proben der Schwefel mit folgender Methode entfernt: Zu den trockenen Proben wurde Schwefelkohlenstoff gegeben und eine halbe Stunde lang im unbeheizten Ultraschallbad dispergiert. Danach ließ man den Proben Zeit, sich abzusetzen. Am nächsten Tag wurde das CS_2 abpipettiert, neues CS_2 aufgefüllt und die Proben wurden erneut dispergiert. Insgesamt wurde bei jeder Probe dreimal Schwefelkohlenstoff dazugegeben und wieder abpipettiert. Nach dem letzten Abpipettieren des Schwefelkohlenstoffs wurden die Proben bei niedriger Temperatur auf der Heizplatte eingetrocknet. Ein Rest von Schwefel, der bei dieser Methode in der Probe verbleibt, wurde in Kauf genommen, da er bei der anschließenden Behandlung mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung gelöst wird.

Der Versuch, den Schwefel ohne Schwefelkohlenstoff nur mit Hilfe der Natriumdichromat-Schwefelsäure-Lösung aus der Probe zu entfernen, schlug allerdings fehl. Die entsprechenden Proben mußten nach der Behandlung mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung eingetrocknet und mit Schwefelkohlenstoff nachbehandelt werden.

5.3. Oxidation eines Teils der Kohlenstoffverbindungen

Um den Umfang der späteren Perchlorsäurebehandlung möglichst gering zu halten (Perchlorsäure ist explosiv!), wurde soviel Kohlenstoff wie möglich schon in diesem Schritt der Probenaufbereitung gelöst.

Zu jeder Probe wurde eine Lösung aus Natriumdichromat und Schwefelsäure ($0,5 \text{ N Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) gegeben und die Gefäße für eine oder mehrere Stunden bei 80°C ins Ultraschallbad gestellt, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Anschließend kamen sie in einen 80°C warmen Trockenschrank. Insgesamt wurde die Probe 20 h lang bei 80°C gehalten. Nach dieser Zeit war die schwefelsaure Natriumdichromatlösung aufgrund der Reakti-

on mit Kohlenstoff zu violetter Chrom-III-Sulfat dunkel gefärbt ($3\text{C} + 16\text{H}^+ + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \uparrow$; *Holleman und Wiberg* 1985). Zeigte die Lösung ein dunkles Rot, wurde die Behandlung mit der schwefelsauren Natriumdichromatlösung an dieser Stelle beendet. War die Lösung tiefschwarz, wurde sie wiederholt.

Um nach dem Ende der Behandlung die Natriumdichromat-Schwefelsäure-Lösung wieder zu entfernen, wurden die Proben mit verdünnter Salzsäure (pH=2) gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Auch hier wurden Bodensätze, die sich nach einiger Zeit aus den Waschlösungen absetzten, zusammen mit dem restlichen Probenmaterial weiter aufbereitet.

Der Versuch, bei einigen Proben aufgrund der Reaktion $3\text{S} + 16\text{H}^+ + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2 \uparrow$ (*Gmelin* 1953) mit Hilfe der schwefelsauren Natriumdichromatlösung nicht nur den Kohlenstoff, sondern auch den Schwefel zu lösen, schlug fehl. Als nach mehrmaliger Behandlung mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung feststand, daß nicht genügend Schwefel in Lösung ging, wurde die Schwefelkohlenstoff-Behandlung nachgeholt. Danach wurden alle Proben noch mindestens einmal mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung versetzt, um eventuell durch den Schwefel maskierten Kohlenstoff zu lösen.

5.4. Extraktion der Diamanten

Da das ebenfalls in den Meteoriten vorhandene präsolare Siliziumkarbid weitergegeben werden sollte, wurde die Abtrennung der Diamanten vom Rest der Probe schon an dieser Stelle vorgenommen. Die präsolaren Diamanten haben aufgrund ihrer geringen Größe und ihrer oxidierten Oberfläche die Eigenschaft, im Bereich zwischen pH 3 und pH 13 ein Kolloid zu bilden (*Amari et al.* 1994). Diese Eigenschaft wurde benutzt, um die Diamanten vom größten Teil der anderen schwerlöslichen Minerale, wie Siliziumkarbid, Graphit oder Spinell, abzutrennen.

5.4.1. 1. Methode

Etwas verdünnte Ammoniaklösung (pH 9-10) wurde zu den Proben gegeben, die Probe dabei aufgewirbelt und einen Tag stehen gelassen. Dann wurde die Ammoniaklösung vorsichtig abpipettiert, um die Proben nicht aufzuwirbeln. Insgesamt kam dreimal Ammoniaklösung zur Probe und wurde wieder abpipettiert.

Das basische Diamantenkolloid wurde ebenfalls mit Salzsäure angesäuert und abstehen gelassen, damit die Diamanten wieder ausfallen können. Eine Erwärmung (z.B. auf 60°C im Trockenschrank) der Proben erleichterte das Ausfallen der Diamanten. Anschließend wurde die Diamantprobe mehrmals mit verdünnter Salzsäure (pH=2) gewaschen.

Die Menge der so erzeugten Diamantenfraktion betrug weniger als 1 µg. Bei einem Gehalt an präsolaren Diamanten in den Meteoriten von 400 ppm (Murchison) bzw. 250 ppm (Allende) hätten jedoch mehrere Milligramm Diamant das Ergebnis sein müssen. Die Extraktion der Diamanten mit dieser Methode war also nicht effektiv genug.

5.4.2. 2. Methode

Um die Extraktion der Diamanten zu verbessern, wurden die Proben nach der Zugabe der verdünnten Ammoniaklösung für eine Stunde in ein eisgekühltes Ultraschallbad gestellt. Diese Maßnahme sorgte dafür, daß ein größerer Anteil der Diamanten ins Kolloid ging.

Anschließend standen die Proben einen Tag lang ab, damit sich die größeren Teilchen absetzen konnten. Dann wurde die diamanthaltige Ammoniaklösung vorsichtig in eine Teflonflasche pipettiert, einen Tag abstehen gelassen, in eine zweite Teflonflasche umpipettiert, wieder einen Tag abstehen gelassen. Nach dem zweiten Abstehen wurde die Lösung in einen dritten Teflonbehälter pipettiert und angesäuert. Damit die Diamanten besser ausfielen, kam der Behälter bei 60°C über Nacht in den Trockenschrank. Schließlich wurde die saure Lösung vorsichtig abpipettiert. Dieses wurde solange fortgesetzt, bis aus der angesäuerten Ammoniaklösung nichts mehr ausfiel.

Eine Berechnung der mittleren Korngröße der abgesunkenen Körner mit Hilfe des Gesetzes von Stokes (siehe Anhang B.1) ergab, daß nach einem Tag nur Körner mit einem mittleren Korndurchmesser ≥ 444 nm zu Boden gesunken waren. Dies heißt, daß sich noch immer relativ große Körner in der abpipettierten Lösung befanden. Da diese Methode sehr zeitaufwendig war und durch das Abstehenlassen allein keine effiziente Abtrennung der größeren Teilchen stattfand, wurde die Extraktionsmethode ein drittes Mal modifiziert.

5.4.3. 3. Methode

Nachdem die Proben im eisgekühlten Ultraschallbad gewesen waren, wurden sie 30 Min. mit 4300 Umdr./Min. zentrifugiert. Dabei sollten alle Körner mit einem mittleren Durchmesser von ≥ 62 nm zu Boden sinken. Die diamanthaltige Ammoniaklösung wurde in ein zweites Gefäß pipettiert, angesäuert und zum Ausfallen der Diamanten eine Zeit lang in den 60°C warmen Trockenschrank gestellt. Unter diesen Bedingungen lagern sich die Diamanten zu größeren Aggregaten zusammen, die anschließend herunterzentrifugiert werden können. Im Anschluß an den Aufenthalt im Trockenschrank wurden die Proben 60 Min. mit 4300 Umdr./Min. zentrifugiert und die saure Lösung abpipettiert. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis nach dem Zentrifugieren der angesäuerten Lösung kein Bodensatz mehr zu erkennen war.

Da bei der zweiten Extraktionsmethode eine vollständige Abtrennung des Siliziumkarbids nicht gegeben war, wurden auch alle mit der 2. Methode gewonnenen Diamantfraktionen noch einmal nach der dritten Methode behandelt.

5.5. Entfernen von Graphit

Um Graphit und andere schwerlösliche Kohlenstoffverbindungen, außer natürlich den Diamanten, aus der Probe zu entfernen, wurde hochreine konzentrierte Perchlorsäure (70%) zu den Proben gegeben. Die Proben wurden dann wegen der durch die Perchlorsäure verursachten Explosionsgefahr langsam auf 190°C bis 200°C erhitzt. Die Temperatur wurde so lange gehalten, bis die Perchlorsäure vollständig verdampft war, wenigstens aber für zwei Stunden.

Die Perchlorsäurebehandlung wurde mehrmals hintereinander durchgeführt, meistens wurde die Probe zwischen den Behandlungen mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Nach der letzten Behandlung wurden die Proben ein oder mehrere Male mit konzentrierter und verdünnter Salzsäure gewaschen, um säure- und wasserlösliche Reaktionsprodukte zu entfernen.

Häufig wurden die Proben nach dem Lösen der Oxide mittels Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.6) noch einmal mit Perchlorsäure behandelt, um Kohlenstoffverbindungen zu lösen, die so von Oxiden umschlossen waren, daß die Perchlorsäure sie vorher nicht angreifen konnte.

5.6. Entfernen von Oxiden

Zum Entfernen der schwerlöslichen Oxide (Perowskit, verschiedene Spinelle) und des Zirkons wurde konzentrierte Schwefelsäure (96%) zu den Proben gegeben. Anschließend wurden die Proben auf 180°C bis 190°C erwärmt. Diese Temperatur wurde zwei Stunden lang gehalten. War die Probe abgekühlt, wurde die restliche Säure abpipettiert und mit konzentrierter und verdünnter Salzsäure gewaschen, um Reaktionsprodukte zu lösen. Auch die Schwefelsäurebehandlung wurde mehrmals wiederholt.

5.7. Entfernen von Quarzglas

Durch die Verwendung von Glasbehältern bei der Aufbereitung und der Tatsache, daß bei der Zersetzung des Zirkons (ZrSiO_4) Kieselsäure übrig bleibt, kann die Probe mit SiO_2 verunreinigt sein. Mit Hilfe von konzentrierter Flußsäure wurde diese entfernt, entweder in Form einer 1:1-Mischung mit konzentrierter Salzsäure im beheizten Ultraschallbad oder durch Abrauchen der Probe mit Flußsäure im Platintiegel auf einer Heizplatte.

Nachdem alle Diamantproben gereinigt waren, wurden sie zu einer Gesamtprobe vereinigt. Aus dem Meteoriten Murchison wurde eine Diamantfraktion mit einem Gewicht von 23,61 mg gewonnen, die Diamantfraktion aus dem Meteoriten Allende hatte ein Gewicht von 13,01 mg.

6. Stickstoffgehalt der präsolaren Diamanten

Durch die Messung des Stickstoffgehalts der aus den Meteoriten Murchison und Allende isolierten Diamanten sollte sichergestellt werden, daß der Stickstoffgehalt der Diamanten durch den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten chemischen Isolationsprozeß nicht überproportional verringert wurde. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge der Diamanten in einem Massenspektrometer erhitzt, zuerst im Vakuum und dann unter Sauerstoffzufuhr, bis die gesamte Probe verbrannt war. Die dabei freiwerdenden Gase wurden qualitativ und quantitativ analysiert.

Die Tabellen 6.1 und 6.2 zeigen die Ergebnisse der Analysen. Die letzte Spalte in beiden Tabellen gibt Auskunft über die isotopische Zusammensetzung des Stickstoffs in den Diamanten. Der jeweilige Wert von $\delta^{15}\text{N}$ zeigt an, wie stark der Gehalt an ^{15}N in den präsolaren Diamanten von dem durchschnittlichen ^{15}N -Gehalt der Luft abweicht.

Schon früher von *Lewis et al.* (1991), *Russell et al.* (1991) und *Russell et al.* (1996) durchgeführte Messungen ergaben einen Stickstoffgehalt der präsolaren Diamanten des Meteoriten Allende von $0,3 \pm 0,1$ at.% und der präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison von $0,8 \pm 0,2$ at.%. Daraus folgte ein C/N-Verhältnis für die Allendediamanten von 333 ± 167 und für die Murchisondiamanten von 125 ± 42 .

Während der Pyrolyse der im Rahmen dieser Arbeit aus dem Meteoriten Allende isolierten Diamanten bei 700°C zeigte die Probe eine starke Kontamination mit irdischem Stickstoff. Der Gehalt an ^{15}N ist sogar etwas höher als der durchschnittliche ^{15}N -Gehalt der Luft. Auch ist der Stickstoffgehalt der Allende-Diamanten, verglichen mit den Ergebnissen von *Lewis et al.* (1991) und *Russell et al.* (1996), insgesamt zu hoch. Der Grund dafür liegt zum einen in der geringen Probenmenge (der größte Teil der für diese Messung vorgesehenen Probe ging leider beim Transport verloren), zum anderen stellte sich bei späteren Analysen mit dem Elektronenmikroskop heraus, daß die Allendediamantproben mehr Verunreinigungen enthielten als die Murchisondiamantproben.

Dagegen stimmt die Analyse der aus dem Meteoriten Murchison isolierten Diamanten, wie Tab. 6.2 zeigt, sehr gut mit den von *Russell et al.* (1996) gemessenen Stickstoffgehalten von Murchisondiamanten überein.

Immerhin zeigen beide Analysen, daß der Stickstoffgehalt der im Rahmen dieser Arbeit isolierten präsolaren Diamanten nicht kleiner ist als die von *Lewis et al.* (1991), *Russell et al.* (1991) und *Russell et al.* (1996) für die aus den Meteoriten Murchison und Allende isolierten Diamanten bestimmten Werte. Daraus folgt, daß die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode, präsolare Diamanten aus dem meteoritischen Material zu isolieren, den Stickstoff-

gehalt der Diamanten nicht stärker veränderte als die von *Lewis et al.* (1991), *Russell et al.* (1991) und *Russell et al.* (1996) benutzten Isolationsmethoden.

Tabelle 6.1.: Stickstoffgehalt präsolarer Diamanten des Meteoriten Allende. Die Probenmenge betrug 0,003 mg.

Temperatur [°C]	Meßum- gebung	C [ng]	N [ng]	C/N	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]
700	Vakuum	534	58,2	9	6,7
700	O ₂	4054	33,5	120	-109,7
1200	O ₂	213	3,5	61	-7,0
Summe:		4801	95,2	-	-
Durchschnitt:		-	-	50	-39,0
<i>Werte von Russell et al. (1996)</i>				287	-263,7

Tabelle 6.2.: Stickstoffgehalt präsolarer Diamanten des Meteoriten Murchison. Die Probenmenge betrug 0,0632 mg.

Temperatur [°C]	Meßum- gebung	C [ng]	N [ng]	C/N	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]
700	Vakuum	7468	54,2	138	-98,2
700	O ₂	58664	398,1	147	-308,5
1200	O ₂	1093	9,2	119	-200,3
Summe:		67225	461,6	-	-
Durchschnitt:		-	-	146	-281,2
<i>Werte von Russell et al. (1996)</i>				135	-286,2

7. Spektroskopische Untersuchungen im infraroten Spektralbereich

7.1. Ziele der Untersuchung

Infrarotspektren präsolarer Diamanten wurden schon früher von verschiedenen Autoren veröffentlicht, zum Beispiel von *Lewis et al.* 1989; *Colangeli et al.* 1994; *Mutschke et al.* 1995; *Hill et al.* 1997 und *Andersen et al.* 1998. Sie zeigten, daß die Spektren präsolarer Diamanten im Vergleich mit irdischen Diamanten zusätzliche Absorptionsbanden aufweisen.

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit dem Infrarotspektrometer ist es, herauszufinden, welche der von den obengenannten Autoren aufgelisteten Absorptionsbanden dazu benutzt werden können, präsolare Diamanten auch außerhalb des Sonnensystems nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden in Abschnitt 7.5 diese Ergebnisse mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Infrarotabsorptionsbanden verglichen.

7.2. Meßgerät und Probenaufbereitung

Die Infrarotspektren wurden mit einem Infrarot Fourier Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker gemessen. Die Lichtquelle bestand aus einem glühenden SiC-Stab (Globar). Bei den MIR-Spektren (MIR = Mittleres Infrarot; $6000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) wurde ein mit Germanium beschichtetes Kaliumbromid-Plättchen als Strahlteiler eingesetzt, bei den FIR-Spektren (FIR = Fernes Infrarot; $500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$) unterschiedlich dicke Folien aus Mylar (Polyethylenterephthalat). Die DTGS-Detektoren (DTGS steht für „deuterated triglycine sulfate“) waren jeweils auf den MIR-Bereich oder den FIR-Bereich optimiert. Die Auflösung der Spektren liegt bei 2 cm^{-1} .

Um ein Spektrum aufzunehmen, wurde die jeweilige Probe mit einem Trägermaterial vermischt (Kaliumbromid für den Bereich des mittleren Infrarot, Polyethylen für das ferne Infrarot) und zu einer Tablette gepreßt. Je nach Menge und Beschaffenheit der Probe wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 5 mm und einem Gewicht von 30 mg oder 13 mm und 200 mg Gewicht hergestellt. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des KBr konnte das Probenmaterial aus diesen Tabletten nach erfolgter Messung zurückgewonnen werden. Bei den Polyethylentabletten war dies nicht möglich. Daher wurden für die Messungen im Bereich des fernen Infrarot zumeist die kleinen Tabletten verwendet. Das Mischungsverhältnis zwischen

Tabelle 7.1.: Übersicht über die verwendeten Trägermaterialien, Probenmengen und Tablet-
tengewichte der Tabletten, deren Infrarotspektren in diesem Kapitel zu sehen sind. KBr steht
für Kaliumbromid, PE für Polyethylen als Trägermaterial.

Abb.	Träger- material	Tabletten- durchmesser [mm]	Proben- gewicht [g]	Tabletten- gewicht [g]
7.1a	KBr	13	0.00080	0.19980
	PE	13	0.00200	0.20057
7.1b	KBr	13	0.00067	0.20004
	PE	13	0.00200	0.20022
7.1c	KBr	13	0.00081	0.20029
	PE	5	0.00034	0.02967
7.1d, 7.4b	KBr	13	0.00067	0.19243
	PE	5	0.00015	0.03066
7.1e	KBr	13	0.00065	0.20024
	PE	5	0.00030	0.02959
7.2a	KBr	13	0.00043	0.20089
	PE	5	0.00033	0.02876
7.2b, 7.3b	KBr	13	0.00043	0.20048
	PE	13	0.00041	0.20046
7.2c	KBr	13	0.00044	0.20040
	PE	5	0.00013	0.02975
7.2d	KBr	5	0.00015	0.04032
	PE	5	0.00015	0.03026
7.2e	KBr	13	0.00069	0.20076
	PE	5	0.00031	0.03055
7.3a	KBr	13	0.00049	0.19862
	PE	13	0.00028	0.20052
7.4a	KBr	13	0.00076	0.20035
7.5.2a	KBr	13	0.00072	0.20642
7.5.2b	KBr	13	0.00061	0.20005
7.6a	KBr	13	0.00070	0.20007
7.6b	KBr	5	0.00013	0.04033
7.7a,b,c	KBr	5	0.00044	0.04062

Probe und Trägermaterial schwankte zwischen 1:100 und 1:1000, je nachdem, bei welcher Probenmenge eine optimale Intensität der Banden erzielt werden konnte. Um Störungen durch eine Verunreinigung des Trägermaterials korrigieren zu können, wurde eine Referenztablette gleicher Masse aus probenfreiem Trägermaterial hergestellt.

Die Massenabsorptionskoeffizienten der Spektren in den Abb. 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 und 7.7 wurden aus den in Tab. 7.1 gezeigten Angaben berechnet.

7.3. Spektrenbearbeitung

7.3.1. Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten

Damit die Infrarotspektren von Tabletten mit unterschiedlicher Größe und mit unterschiedlichen Probengewichten miteinander verglichen werden können, wird aus der gemessenen Transmission der Massenabsorptionskoeffizient der Probe berechnet und gegen die Wellenzahl aufgetragen. Dabei wird folgende Beziehung verwendet:

$$\kappa = -\frac{A}{m} \cdot \ln T$$

Mit κ = Massenabsorptionskoeffizient [cm^2/g], A = Fläche der Tablette [cm^2], m = Probenmenge [g] und T = Transmission der Proben-tablette.

7.3.2. Verbinden von Spektren

Die im Bereich des fernen Infrarot (FIR) gemessenen Spektren bestehen aus zwei Teilen: Zuerst wurde der Bereich zwischen 660 und 150 cm^{-1} gemessen und dann der Bereich zwischen 220 und 50 cm^{-1} . Häufig zeigten die beiden Messungen im überlappenden Bereich (fast) identische Werte und konnten daher miteinander verschmolzen werden. Spektren, die aufgrund einer ungleichmäßigen Verteilung des Probenmaterials in den Tabletten im überlappenden Bereich sehr unterschiedliche Werte zeigen, wurden nicht miteinander verschmolzen und zeigen daher in diesem Bereich einen Sprung.

Am Übergang von den MIR- zu den FIR-Spektren sind zum Teil erhebliche Unterschiede der Massenabsorptionskoeffizienten der einzelnen Spektren zu beobachten. Da es sich hier um die Spektren von zwei verschiedenen Tabletten handelt, addiert sich zu dem durch eine unzureichende Homogenisierung verursachten Fehler der Einwaagefehler, und die Spektren weisen an dieser Stelle einen etwas größeren Sprung auf.

7.4. Infrarotspektren der verschiedenen Aufbereitungsstufen

Um herauszufinden, welche der gemessenen Absorptionsbanden präsolärer Diamanten durch den umfangreichen Isolationsprozeß verändert oder gar erst erzeugt werden, ist es wichtig,

sich einen Überblick über die Vorgänge während der chemischen Aufbereitung der meteoritischen Probe zu verschaffen.

Zu diesem Zweck wurden zuerst die Infrarotabsorptionsspektren von chemisch unbehandelten Proben der verschiedenen Meteorite gemessen. Anschließend wurden nach jedem Schritt des chemischen Isolationsprozesses der präsolaren Diamanten die Absorptionsspektren erneut gemessen, um herauszufinden, ob und wie sie sich durch die Einwirkung der verschiedenen Chemikalien auf die Probe veränderten (eine Zusammenfassung des chemischen Isolationsprozesses der präsolaren Diamanten befindet sich am Anfang des Kapitels 5).

Einen Überblick über die während des Isolationsprozesses gemessenen Infrarotspektren der Meteorite Murchison und Allende zeigen die Abbildungen 7.1 und 7.2. Gemessen wurde der Bereich von 6000 bis 50 cm^{-1} . In den Abbildungen wird nur der Bereich von 4000 bis 50 cm^{-1} gezeigt, da zwischen 6000 und 4000 cm^{-1} keine Absorptionsbanden beobachtet wurden. Eine Auflistung der beobachteten Absorptionsbanden befindet sich in Tabelle 7.2.

7.4.1. Spektren der unbehandelten Meteorite

Die Abbildungen 7.1a und 7.2a zeigen die Infrarotspektren der unbehandelten Meteorite.

Das Infrarotspektrum des Meteoriten Murchison (Abb. 7.1a) wird durch die Absorptionsbanden von wasserhaltigen Schichtsilikaten dominiert, insbesondere von aluminiumhaltigen Serpentin. Das in den Serpentin eingeschlossene Kristallwasser verursacht Absorptionsbanden bei 3680, 3550, 3405 und 1623 cm^{-1} . Die anderen, dem Serpentin zugeordneten Absorptionsbanden stammen von seinem silikatischen Gitter. Der im Meteoriten Murchison enthaltene Kohlenstoff ($\sim 2\text{ Gew.}\%$; *Fuchs et al.* 1973) verursacht wahrscheinlich die schwachen Absorptionsbanden bei 2960, 2920, 2853, 1455 und 1379 cm^{-1} . Allerdings kann es sich bei diesen Banden auch um eine Kontamination der Probe mit irdischen Kohlenwasserstoffen handeln (siehe dazu Abschnitt 7.5.2).

Im Infrarotspektrum des Meteoriten Allende (Abb. 7.2a) dominieren die Minerale Olivin und Pyroxen. Die durch OH-Gruppen verursachten Absorptionsbanden im Spektrum von Allende sind im Vergleich zu dem von Murchison deutlich geringer, da die Minerale Olivin und Pyroxen nicht wasserhaltig sind. Bei den in diesem Spektrum beobachteten OH-Gruppen handelt es sich höchstwahrscheinlich um adsorbiertes Wasser aus der Luft, da das Trägermaterial KBr in hohem Maße hygroskopisch ist. Die Absorptionsbanden bei 2924, 2850, 1582 und 1376 cm^{-1} werden wahrscheinlich von meteoritischen Kohlenstoffverbindungen verursacht (der Meteorit Allende enthält ungefähr 0,3 Gew.% C; *Clarke et al.* 1970).

7.4.2. Spektren nach der Behandlung mit konzentrierter Salz- und Flußsäure

Durch den Einsatz von konzentrierter Salz- und Flußsäure wurde der größte Teil der in den Meteoriten vorhandenen Minerale wie Silikate, Sulfide, Metalle etc. gelöst. Übrig blieben etwa 4% der Ausgangsmenge. Dieser säureunlösliche Rest bestand hauptsächlich aus elementarem Schwefel, einigen Oxiden und verschiedenen Kohlenstoffverbindungen.

Murchison

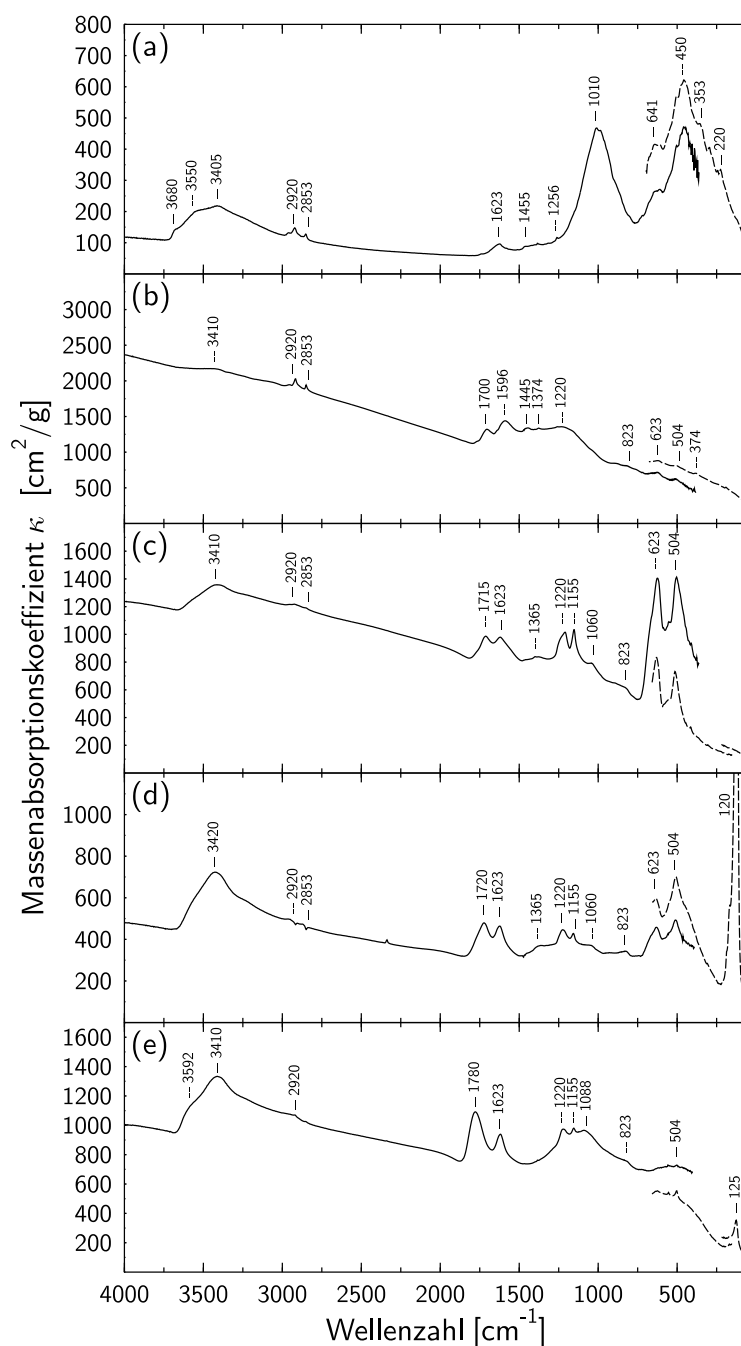


Abbildung 7.1.: MIR-Spektren (durchgezogene Linie) und FIR-Spektren (gestrichelte Linie) des Meteoriten Murchison nach verschiedenen Abschnitten des chemischen Aufbereitungsprozesses: (a) Der chemisch unbehandelte Meteorit, (b) nach der Behandlung des Meteoritenmaterials mit Salz- und Flußsäure, (c) nach der Weiterbehandlung der Probe mit einer Natriumdichromat-Schwefelsäure-Lösung, (d) die als Kolloid extrahierten Diamanten und (e) die gereinigte Diamantprobe.

Allende

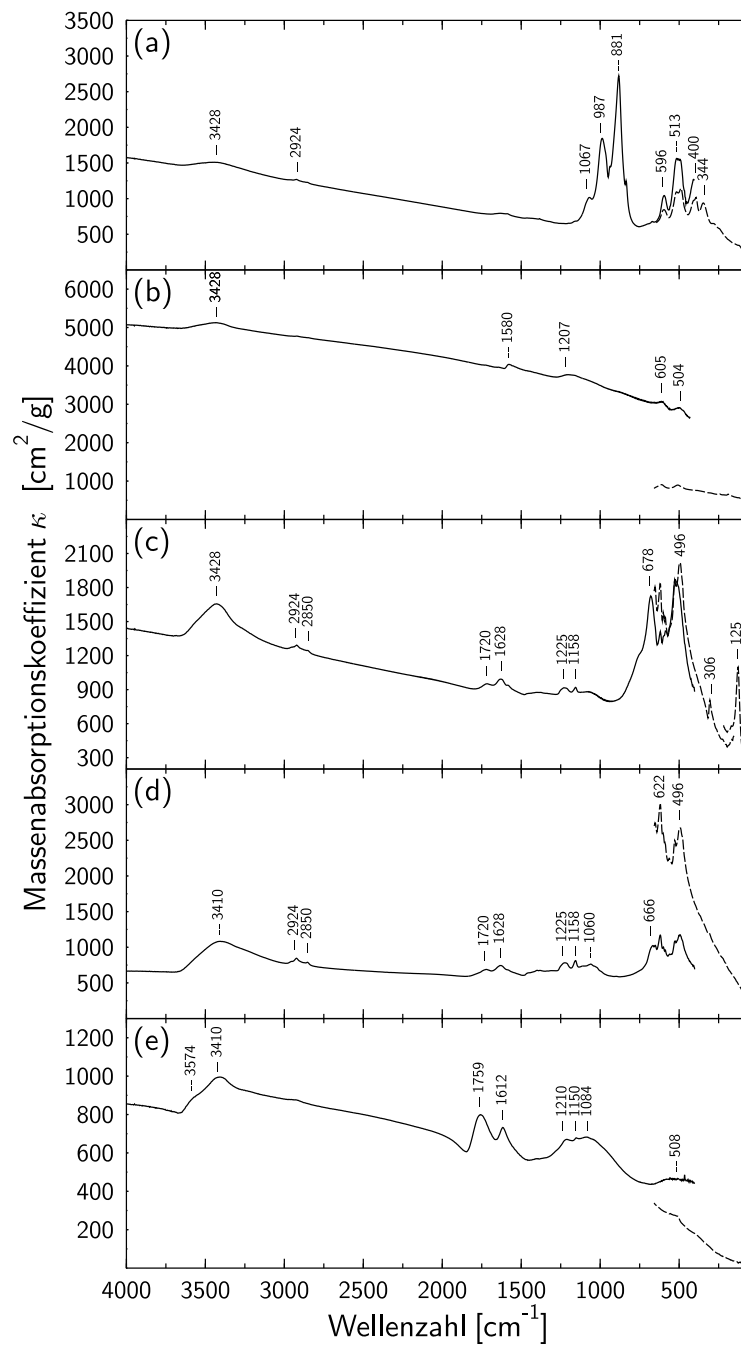


Abbildung 7.2.: MIR-Spektren (durchgezogene Linie) und FIR-Spektren (gestrichelte Linie) des Meteoriten Allende nach verschiedenen Abschnitten des chemischen Aufbereitungsprozesses: (a) Der chemisch unbehandelte Meteorit, (b) nach der Behandlung des Meteoritenmaterials mit Salz- und Flußsäure, (c) nach der Weiterbehandlung der Probe mit einer Natriumdichromat-Schwefelsäure-Lösung, (d) die als Kolloid extrahierten Diamanten und (e) die gereinigte Diamantprobe.

Der elementare Schwefel verursacht keinerlei Absorptionsbanden im infraroten Bereich (Liese 1975). Die Oxide, insbesondere der Chromit, sind verantwortlich für die schwachen Absorptionsbanden bei 623 und 504 cm^{-1} im Spektrum des Meteoriten Murchison (Abb. 7.2b) bzw. 605 und 504 cm^{-1} beim Meteoriten Allende (Abb. 7.1b). Beide Spektren zeigen vom KBr herrührende OH-Absorptionsbanden bei $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$.

Ansonsten werden beide Spektren von Absorptionsbanden der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen dominiert. Insbesondere der erhöhte Untergrund der Messungen hat seine Ursache in der höheren Konzentration von Graphit, Kerogenen und aromatischen Verbindungen in diesen Proben und der damit einhergehenden größeren Anzahl freier Ladungsträger. Das Spektrum des Meteoriten Allende (Abb. 7.2b) zeigt Banden von aromatischen Ringen und Ethergruppen bei 1580 bzw. 1207 cm^{-1} , das Spektrum von Murchison (Abb. 7.1b) zeigt zusätzlich einige von C=O-Gruppen verursachte Absorptionsbanden bei 1700 und 1770 cm^{-1} . Die etwas größere Vielfalt an organischen Verbindungen im Spektrum des Meteoriten Murchison ist wahrscheinlich eine Auswirkung seines niedrigeren Metamorphosegrades. Der CV3 Chondrit Allende ist nach seiner Bildung stärker erhitzt worden als der CM2 Chondrit Murchison (siehe dazu die Abschnitte 2.1 und 2.2 in Kapitel 2), und sein Anteil an flüchtigen Verbindungen, zu denen viele organische Verbindungen gehören, ist daher geringer (Bühler 1992).

Bei einigen Proben kam es während der Behandlung mit konzentrierter Flußsäure zur Bildung von unlöslichen Fluoriden. In diesen Fällen traten im fernen und mittleren Infrarot-

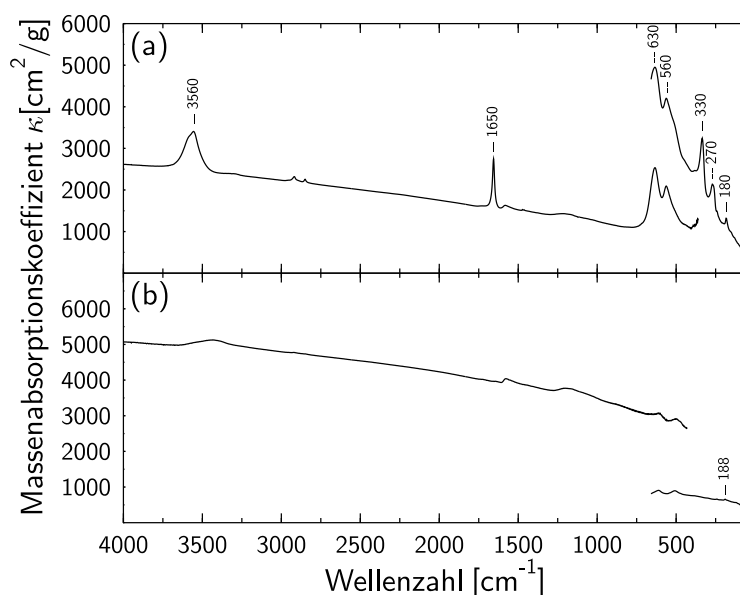


Abbildung 7.3.: Spektrum einer fluoridreichen und einer fast fluoridfreien Probe des Meteoriten Allende. Beide Spektren wurden nach der Behandlung des Meteoriten mit konzentrierter Salz- und Flußsäure gemessen. Spektrum (a) zeigt deutlich die zusätzlichen von $\text{AlF}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und MgF_2 erzeugten Absorptionsbanden bei 3560 , 1650 , 560 , 330 , 270 und 180 cm^{-1} . In Spektrum (b) ist nur eine sehr schwache Absorptionsbande bei 188 cm^{-1} zu sehen, die höchstwahrscheinlich von einer geringen Menge Aluminiumfluorid stammt.

bereich zusätzliche Banden auf. Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie-Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und ein Vergleich des gemessenen Spektrums mit den Infrarotspektren des Magnesiumfluorids und verschiedener Aluminiumfluoride ergaben, daß der beobachtete helle Niederschlag hauptsächlich aus $\text{AlF}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und MgF_2 bestand. Das Aluminiumfluorid verursacht starke OH-Absorptionsbanden bei 3560 und 1650 cm^{-1} und Fluoridbanden bei 630 , 330 und 180 cm^{-1} (siehe Abb. 7.3). Die Banden bei 560 und 270 cm^{-1} stammen vom MgF_2 .

Die nach der Weiterbehandlung der Probe mit Schwefelkohlenstoff gemessenen Infrarotspektren werden in den Abbildungen 7.1 und 7.2 nicht gezeigt, da sie identisch mit den Spektren 7.1b und 7.2b sind. Die Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu den Proben hat die Infrarotspektren nicht verändert.

7.4.3. Spektren nach der Weiterbehandlung der Probe mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung

Durch die Behandlung der Probe mit einer Lösung aus Natriumdichromat und Schwefelsäure wurde ein großer Teil der Kohlenstoffverbindungen zerstört. Daher haben die Spektren 7.1c und 7.2c einen niedrigeren Untergrund als die Spektren 7.1b und 7.2b. Die verbliebenen Kohlenstoffverbindungen sind oxidiert und die Spektren in den Abbildungen 7.1c und 7.2c zeigen deshalb verstärkt von sauerstoffhaltigen Gruppen induzierte Absorptionsbanden nahe 1715 , 1220 , 1155 und 1060 cm^{-1} . Die Absorptionsbanden bei 1220 und 1155 cm^{-1} werden allerdings nicht nur von sauerstoffhaltigen Gruppen verursacht, ein Teil ihrer Intensität stammt auch von fluoridhaltigen Gruppen. Wie sich bei späteren Untersuchungen zeigte, wurden die für die Probenaufbereitung verwendeten Teflonbehälter durch heiße konzentrierte Schwefelsäure angegriffen, was zu einer Kontamination der Proben mit CF_2 -Gruppen führte.

Die Oxidation von Kristalloberflächen erhöhte außerdem die hygroskopischen Eigenschaften der Proben, so daß die von adsorbiertem Wasser verursachten Absorptionsbanden bei ~ 3410 und $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ intensiver werden.

Die stärksten Absorptionsbanden in diesen Spektren werden jedoch durch Minerale aus der Spinellgruppe erzeugt. Das Spektrum des Meteoriten Murchison (Abb. 7.1c) zeigt dabei nur die Absorptionsbanden von Chromitkristallen, während das Spektrum des Meteoriten Allende (Abb. 7.2c) neben Absorptionsbanden von Chromitkristallen auch Absorptionsbanden des Minerals Spinell (dem Namensgeber der Mineralgruppe) aufweist.

Die beiden in Abb. 7.1c gezeigten Spektren des Meteoriten Murchison stammen nicht von derselben Probe, sondern von zwei verschiedenen Proben der gleichen Aufbereitungsstufe. Da der Chromitgehalt der Probe, von der das MIR-Spektrum gemessen wurde, höher war als in der Probe, von der das FIR-Spektrum stammt, weist das Gesamtspektrum in diesem Bereich einen starken Sprung auf.

Ein Vergleich des FIR-Spektrums in Abb. 7.2c mit einem FIR-Spektrum von Kaliumbromid aus der Literatur (*Almeida und Santos* 1989) zeigt, daß die starke Absorptionsbande bei 125 cm^{-1} im Spektrum des Meteoriten Allende höchstwahrscheinlich von einer kleinen Menge KBr erzeugt wird, mit welchem die Probe verunreinigt war. Dasselbe gilt auch für die Absorptionsbanden nahe 120 cm^{-1} in den Spektren 7.1d und 7.1e.

7.4.4. Spektren der mit Ammoniak extrahierten Diamanten

Die Spektren 7.1d und 7.2d ähneln den Spektren 7.1c und 7.2c. Sie haben jedoch einen noch niedrigeren Untergrund, und die Intensität der von den Spinellen verursachten Absorptionsbanden ist geringer. Durch das Herausziehen der Diamanten in Form eines ammoniakalischen Kolloids fand eine Größenfraktionierung statt. Während die kleinen Kristalle kolloidal wurden, blieben die großen Kristalle im Bodensatz zurück (siehe Abschnitt 5.4). Da im Durchschnitt die Chromit- und die Graphitkörner erheblich größer sind als die Diamanten (Amari *et al.* 1994; Zinner 1997), blieb der größte Teil von ihnen im Bodensatz zurück. Aus diesem Grunde sind die von Spinellen verursachten Absorptionsbanden und die durch den Graphit hervorgerufene Untergrundabsorption schwächer.

Der große Sprung im Spektrum des Meteoriten Allende in Abb. 7.2d hat die gleiche Ursache wie der Sprung in Abb. 7.1c. Auch hier wurden zwei verschiedene Proben der gleichen Aufbereitungsstufe, aber mit unterschiedlichen Chromitgehalten gemessen.

Beim Fällern der präsolaren Diamanten mit verdünnter Salzsäure aus dem ammoniakalischen Kolloid ist bei einigen Proben auch Ammoniumchlorid (NH_4Cl) ausgefallen, welches im Infrarotspektrum der präsolaren Diamanten zusätzliche Absorptionsbanden verursachte. Die Streck- und Deformationsschwingungen des NH_4^+ -Ions sind verantwortlich für zusätzlichen Absorptionsbanden bei 3167, 3034 (νNH_4^+) und 1396 cm^{-1} (δNH_4^+) in Abb. 7.4a. Da das Ammoniumchlorid jedoch leicht wasserlöslich ist, genügten schon zwei bis drei zusätzliche

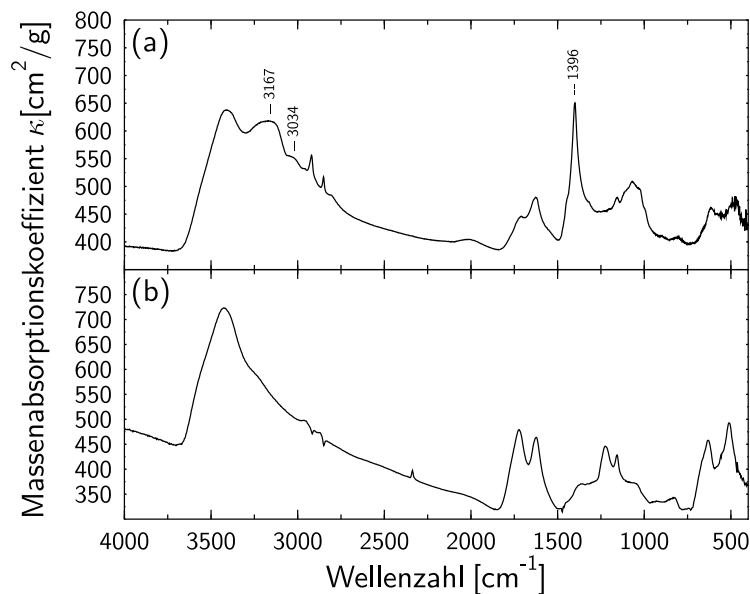


Abbildung 7.4.: Vergleich einer ammoniumchloridhaltigen mit einer ammoniumchloridfreien Probe des Meteoriten Murchison. Das Spektrum (a) der ammoniumchloridhaltigen Probe zeigt deutlich die zusätzlichen Absorptionsbanden des NH_4^+ -Ions bei 3167, 3034 und 1396 cm^{-1} , während im Spektrum (b) der ammoniumchloridfreien Probe keine zusätzlichen Banden zu erkennen sind.

Waschgänge mit verdünnter Salzsäure, um es aus der Probe zu entfernen.

Das Infrarotspektrum präsolarer Diamanten in der Veröffentlichung von *Colangeli et al.* (1994) zeigt ebenfalls eine Verunreinigung der Probe mit Ammoniumchlorid.

7.4.5. Spektren von gereinigten Diamanten

Die Spektren 7.1e und 7.2e wurden nach der Behandlung der diamanthaltigen Probe mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Perchlorsäure gemessen. Die Schwefelsäure diente dazu, die in der Probe verbliebenen Spinelle, wie zum Beispiel den Chromit, zu lösen. Deshalb sind die vom Chromit herrührenden Absorptionsbanden bei 625 und 500 cm⁻¹ fast vollständig verschwunden. Mit Hilfe der Perchlorsäure wurden fast alle noch vorhandenen Kohlenstoffverbindungen mit Ausnahme der Karbide (SiC, TiC) und der Diamanten zerstört. Gleichzeitig wurde jedoch die Oberfläche der Diamanten sehr stark oxidiert. Im Infrarotspektrum finden sich daher verstärkt die Absorptionsbanden von sauerstoffreichen funktionellen Gruppen. So verschiebt sich zum Beispiel die C=O-Absorptionsbande von 1720 cm⁻¹ (Abb. 7.1c und 7.1d) nach 1780 cm⁻¹ (Abb. 7.1e), da die ketonische C=O-Gruppe (R-CO-R) zur sauerstoffreicheren Estergruppe (R-CO-O-R) aufoxydiert wird.

Tabelle 7.2.: Überblick über die Infrarotabsorptionsbanden der Meteorite Murchison und Allende in verschiedenen Stadien des chemischen Isolationsprozesses präsolarer Diamanten.

Isolations- stufe	Absorptions- banden Murchison [cm ⁻¹]	Absorptions- banden Allende [cm ⁻¹]	Funktionelle Gruppe, Mineral, Chemische Verbindung
Chemisch	3680, 3550, 3405	3428	vOH
unbehandelter	2960	-	vCH ₃
Meteorit	2920, 2853	2924, 2850	vCH ₂
	1623	1630	δOH
	-	1582	vC=C
	1455, 1379	1376	δCH ₃ , δCH ₂
	1256	-	δOH, vC-O
	-	1149	vC-O
	-	1067, 935, 666,	Pyroxen
	-	513, 489, 400,	Pyroxen
	-	344, 277	Pyroxen
	1010, 988, 717,	-	Serpentin
	641, 608, 501,	-	Serpentin
	450, 353, 294,	-	Serpentin
	220	-	Serpentin
	-	987, 935, 881,	Olivin
	-	834, 596, 513,	Olivin
	-	117	KBr

Isolations- stufe	Absorptions- banden Murchison [cm⁻¹]	Absorptions- banden Allende [cm⁻¹]	Funktionelle Gruppe, Mineral, Chemische Verbindung
Nach Behandlung mit HCl-HF und CS ₂	3410 2954 2920, 2853 1770 1700 1596 1445, 1374 1220, 1060 1161 880, 823 623, 504 374 190 -	3428 - 2920, 2850 - - 1580 - 1207 1163 - 605, 504 - 188 117	vOH vCH ₃ vCH ₂ vC=O (keton. Gruppe an zykl. Rest) vC=O (keton. Gruppe an ungesätt. Rest) vC=C (aromat. o. konj.) δCH ₃ , δCH ₂ vC-O-C (Ethergruppe an zykl. Rest) vC-O(H) γCH Chromit OH AlF ₃ · 3½H ₂ O KBr
Nach Behandlung mit Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ SO ₄	3558, 3410, 3220 2920, 2853 1715 1623 1365 - 1220 1155 1060 880, 823 - 623, 550, 504, 415 -	3428, 3252 2956 2924, 2850 1720 1628 1454, 1380 1400 1225 1158 1070 - 678, 496, 306 622, 601, 528, 496 162, 125	vOH vCH ₃ vCH ₂ vC=O (keton. Gruppe) δOH, vC=C δCH ₃ , δCH ₂ δNH ₄ ⁺ vC-O-C (Ethergruppe an zykl. Rest), -CF ₂ vC-O(H), -CF ₂ vC-O-C (Ethergruppe an zykl. Rest), -CF ₂ γCH Spinell Chromit Chromit KBr
Mit NH ₄ OH extrahierte Diamanten	3573, 3420, 3220 - 2920, 2853 1720 1623 1365 - 1220 1155 1060	3410 2956 2924, 2850 1720 1628 1454, 1380 1400 1225 1158 1070	vOH vCH ₃ vCH ₂ vC=O (keton. Gruppe) δOH, vC=C δCH ₃ , δCH ₂ δNH ₄ ⁺ vC-O-C (Ethergruppe an zykl. Rest), -CF ₂ vC-O(H), -CF ₂ vC-O-C (Ethergruppe an zykl. Rest),

Isolations- stufe	Absorptions- banden Murchison [cm ⁻¹]	Absorptions- banden Allende [cm ⁻¹]	Funktionelle Gruppe, Mineral, Chemische Verbindung
	823	-	-CF ₂
	-	666, 496, 306	γCH
	623, 550, 504	622, 601, 528,	Spinell
		496	Chromit
	162, 120	-	Chromit
			KBr
Reinigung	3592, 3410, 3220	3574, 3410, 3252	vOH
mit	2920, 2853	2924	vCH ₂
HClO ₄	1780	1759	vC=O (Ester)
und	1623	1612	δOH, vC=C
H ₂ SO ₄	1220	1225	vC-O-C (Ethergruppe an zykl. Rest),
			-CF ₂
	1155	1158	vC-O(H), -CF ₂
	1060	1070	vC-O-C (Ethergruppe an zykl. Rest),
			-CF ₂
	823	-	γCH
	623, 550, 504	508	Chromit
	-	382	OH
	162, 125	-	KBr

Für die Zuordnung der Absorptionsbanden benutzte Literatur: KBr → *Almeida und Santos* 1989; organische Verbindungen → *Hediger* 1971; *Holly und Sohár* 1975; *Painter et al.* 1985; *Steger et al.* 1992; Minerale → *Kovach et al.* 1975; *Liese* 1975; *Salisbury et al.* 1991

7.5. Analyse der Diamantspektren

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, wurden schon früher von verschiedenen Autoren die Infrarotspektren von präsolaren Diamanten gemessen und veröffentlicht. Tab. 7.3 enthält eine Aufstellung von Absorptionsbanden, die in Spektren präsolarer Diamanten aus der zitierten Literatur gefunden wurden, und vergleicht diese mit den Infrarotspektren der im Rahmen dieser Arbeit isolierten Diamanten.

Infolge der etwas unterschiedlichen Isolationsmethoden, mit denen die präsolaren Diamanten aus den Meteoriten gewonnen wurden, und aufgrund unterschiedlicher Reinheitsgrade der untersuchten Diamantproben sind einige der in Tabelle 7.3 aufgelisteten Absorptionsbanden nur bei einem oder zwei Autoren zu finden. Zudem variiert die Lage der Banden, die von allen Autoren gleichermaßen gefunden wurden, weshalb von den einzelnen Autoren unterschiedliche funktionelle Gruppen als Verursacher genannt werden. Generell lassen sich jedoch fünf Absorptionsbanden oder Gruppen von Absorptionsbanden (in Tab. 7.3 grau unterlegt) ausmachen, die in fast allen Spektren zu erkennen sind: Eine breite Absorptionsbande bei $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, zwei bis drei relativ scharfe Absorptionsbanden bei 2850, 2920 und

Tabelle 7.3.: Infrarotspektren von präsolaren Diamanten aus den Meteoriten Allende, Murchison und Orgueil. Die Zuordnung der verschiedenen Absorptionsbanden zu unterschiedlichen funktionellen Gruppen durch die Autoren wird durch Zahlen gekennzeichnet. Die Position der Banden wird als Wellenzahl in cm^{-1} angegeben.

Allende			Murchison			Orgueil	Zuordnung durch die Autoren
(1) Lewis et al. 1989	(2) Andersen et al. 1998	(3) Diese Arbeit	(4) Colangeli et al. 1994	(5) Mutschke et al. 1995	(3) Diese Arbeit	(6) Hill et al. 1997	
3402	3420	3574 3410 3252	3430	3400	3592 3410 3220		$\nu\text{O-H}$ in $\text{H}_2\text{O}^{(1,2,3,4,5)}$, $\nu\text{O-H}$ in $-\text{COOH}^{(1,3)}$
	3236		3164				$\nu\text{N-H}^{(2,4)}$
2919 2849	2954 2924 2854	2924		2920 2850	2920 2853	2961 2935 2875	$\nu\text{C-H}$ in $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ Gruppen ^(1,2,3,5,6)
1774		1759	1771	1746	1780	1728	$\nu\text{C=O}$ in Estern ^(3,5) , $\nu\text{C=O}$ in $-\text{COOH}^{(1,3,6)}$, $>\text{C=O}^{(3,4,6)}$
1640	1632	1612	1616		1623		$\text{C=O}^{(4)}$, arom. $\text{C=C}^{(1,3,4)}$, $\delta\text{O-H}$ in $\text{H}_2\text{O}^{(2,3)}$
	1462 1456						$\delta\text{C-H}^{(2,3)}$
1403 ^a 1361 ^a	1402 1385		1399				$\delta\text{C-H}^{(2)}$, eingebauter $\text{N}^{(2)}$
1234 1173 1108 1028	1122 1109 1090 1054	1210 1150 1084	1084	1175 1090	1220 1155 1088	1282 1125 1072	$\nu\text{C-N-C}^{(1,2,4,5,6)}$, $\nu\text{C-O-C}^{(1,2,3,4,5,6)}$, eingebauter $\text{N}^{(2,6)}$, $\text{C-O(H)}^{(3)}$, $-\text{CF}_2^{(3)}$, $\nu\text{C-C}$
	721		700 ^a		823	744 ^a	$\gamma\text{C-H}$ in Alkenen ⁽²⁾ $\gamma\text{C-H}^{(3)}$
	633	508			623 550 504	630	$\nu\text{C-Cl}^{(2)}$, $\text{C-O}^{(6)}$, Chromit ⁽³⁾
	607						O-H in $\text{H}_2\text{O}^{(2)}$
	471					475	Diamantgitterschwingungen ⁽⁶⁾ , O-H in $\text{H}_2\text{O}^{(2)}$
n.g. n.g.	n.g. n.g.	382	n.g. n.g.	396 367			$\nu\text{C-N-C}^{(5,3)}$, $\nu\text{C-O-C}^{(5,3)}$, $\text{O-H}^{(3)}$
n.g.	n.g.		n.g.			188 ^a	
n.g. n.g.	n.g. n.g.		n.g. n.g.	120 ^a	162 125		$\text{KBr}^{(3)}$

n.g. = nicht gemessen.

a = gemessen, aber keiner funktionellen Gruppe zugeordnet.

2960 cm⁻¹, eine Absorptionsbande nahe 1750 cm⁻¹, eine Absorptionsbande nahe 1620 cm⁻¹ und eine Gruppe von Absorptionsbanden zwischen 1000 und 1300 cm⁻¹.

Alle diese Absorptionsbanden werden von Verunreinigungen in oder an der Oberfläche der präsolaren Diamanten erzeugt. Die vom Diamantgitter selbst herrührenden Mehr-Phononen-Absorptionsbanden (siehe Tab. 3.2 in Kapitel 3) wurden nicht beobachtet, da diese Banden nur sehr geringe Intensitäten aufweisen (*Edwards* 1985) und daher bei den in dieser Arbeit verwendeten Probenkonzentrationen nicht meßbar sind. Dasselbe gilt für die Ergebnisse der Infrarotmessungen präsolarer Diamanten durch die in Tab. 7.3 zitierten Autoren. Auch in diesen Spektren sind keine Absorptionsbanden von Mehr-Phononen-Absorptionen des Diamantgitters zu finden. Soweit die in Tabelle 7.3 aufgeführten Absorptionsbanden tatsächlich den Diamanten zuzuordnen sind, müssen sie durch Verunreinigungen, wie zum Beispiel den Einbau von Stickstoff- oder Sauerstoffatomen in das Diamantgitter, verursacht werden. Diese durchbrechen die Symmetrie des Gitters, und Ein-Phonon-Prozesse mit starken Absorptionsbanden zwischen 1430 und 770 cm⁻¹ entstehen, deren Auftreten im reinen Diamanten durch die Symmetrie des Gitters verboten ist (*Lax und Burstein* 1955; *Walker* 1979). Im Folgenden soll auf die Verursacher der einzelnen Absorptionsbanden oder Gruppen von Absorptionsbanden genauer eingegangen werden, um festzustellen, inwieweit die von ihnen verursachten Absorptionsbanden für eine Detektion der präsolaren Diamanten außerhalb des Sonnensystems verwendet werden können.

7.5.1. Absorptionsbanden zwischen 4000 und 3000 cm⁻¹

Mit Ausnahme eines von *Hill et al.* (1997) veröffentlichten Infrarotspektrums präsolarer Diamanten zeigen alle anderen Spektren eine breite Absorptionsbande bei ~3410 cm⁻¹, welche häufig von Schultern bei ~3580 und ~3235 cm⁻¹ begleitet wird. Diese Absorptionsbanden werden durch die Streckschwingungen von OH-Gruppen verursacht. Ein Teil der Intensität dieser Absorptionsbande stammt wahrscheinlich von H₂O-Molekülen im als Trägermaterial verwendeten Kaliumbromid, da KBr stark hygroskopisch ist. Bei der Auswertung der Infrarotspektren nach jedem Schritt des Isolationsprozesses präsolarer Diamanten im vorherigen Abschnitt fiel außerdem auf, daß die Intensität der νOH-Absorptionsbanden nach der Oxidation der Proben erheblich zunahm. Oxydierte Diamanten, deren Oberfläche mit Sauerstoffgruppen besetzt ist, reagieren ebenfalls stark hygroskopisch (*Evans* 1997a). Daher ist anzunehmen, daß die hohe Intensität der Absorptionsbande bei 3410 cm⁻¹ in den Diamantspektren ihre Ursache in der Anwesenheit von Wassermolekülen im KBr und an der Oberfläche der Diamanten hat. Diese Interpretation wird durch die Messung eines Infrarotspektrums präsolarer Diamanten in Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) an Stelle von KBr durch *Mutschke et al.* (1995) gestützt. Dieses Infrarotspektrum zeigt keine der von OH-Gruppen verursachten Absorptionsbanden mehr.

Ein von *Colangeli et al.* (1994) veröffentlichtes Infrarotspektrum präsolarer Diamanten des Meteoriten Murchisons zeigt zusätzlich zu den OH-Absorptionsbanden noch eine etwa gleichstarke Absorptionsbande bei 3164 cm⁻¹. Da das fragliche Spektrum außerdem noch eine starke zusätzliche Absorptionsbande bei 1399 cm⁻¹ aufweist, ist anzunehmen, daß die beiden Banden durch Streck- und Deformationsschwingungen von NH₄⁺-Ionen verursacht werden. Zu einer Kontamination der Diamantprobe mit NH₄⁺-Ionen kann es infolge der Fällung

der Diamanten aus dem ammoniakalischen Kolloid während des Isolationsprozesses der Diamanten kommen (siehe Abschnitt 7.4.4).

7.5.2. Absorptionsbanden zwischen 3000 und 2800 cm^{-1}

Die Absorptionsbanden zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} werden von CH_x -Gruppen ($x=1-3$) verursacht und sind mit Ausnahme eines bei *Colangeli et al.* (1994) veröffentlichten Spektrums in allen Spektren präsolarer Diamanten zu sehen. CH_2 - und CH_3 -Gruppen können aufgrund ihrer Struktur nur an der Oberfläche von Diamantkristallen vorkommen.

Bei Versuchen mit industriell hergestellten Diamanten zeigte sich, daß durch eine Behandlung der Proben mit konzentrierter Salz- und Flußsäure die Intensität der CH_2 -, CH_3 -Absorptionsbanden stark geschwächt wird. Die Intensität der Banden steigt allerdings wieder an, je mehr Zeit seit der letzten Säurebehandlung verstrichen ist. Dieser Effekt ist in Abb. 7.5 zu sehen. Sie zeigt Spektren einer Probe des Meteoriten Murchison direkt nach der letzten Säurebehandlung und sechs Monate später. Das Spektrum 7.5b zeigt eine deutlich höhere Intensität der CH_2 -, CH_3 -Absorptionsbanden als das Spektrum 7.5a. Außerdem wurden ähnliche Absorptionsbanden auch in Spektren von Proben mit gänzlich anderer chemischer Zusammensetzung beobachtet. *Mutschke et al.* (1995) haben die gleichen Absorptionsbanden in einem Spektrum von MgO -Pulver beobachtet und auch die Spektren von MgF_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und SiO_2 , die im Rahmen der Untersuchungen für diese Arbeit gemessen wurden, zeigen die gleichen Absorptionsbanden von CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Bei den beobachteten CH_2 - und

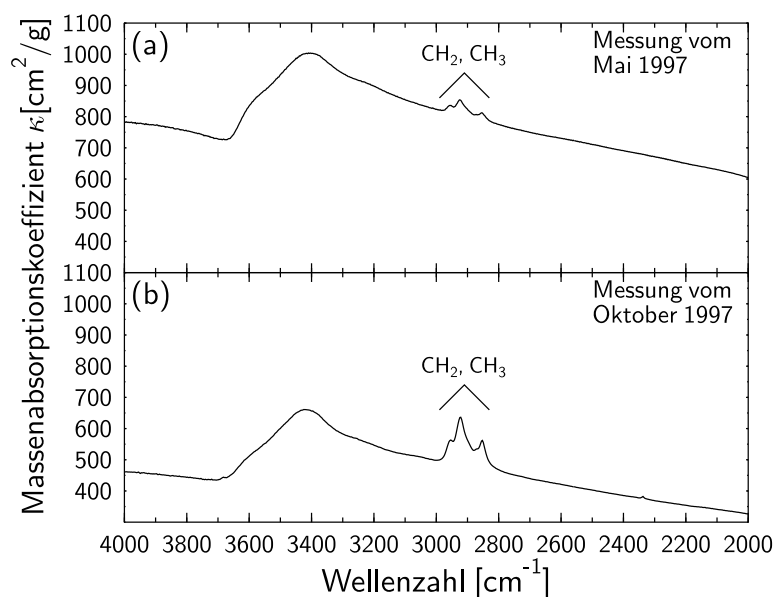


Abbildung 7.5.: Intensitätsvergleich der von CH_2 - und CH_3 -Gruppen verursachten Absorptionsbanden bei 2960 , 2920 und 2850 cm^{-1} . Das Spektrum (a) wurde kurz nach der letzten Säurebehandlung der präsolaren Diamantprobe gemessen, das Spektrum (b) sechs Monate später. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Intensität der CH_2 , CH_3 -Banden erhöht hat.

CH₃-Gruppen handelt es sich daher höchstwahrscheinlich um aus der Luft adsorbierte Kohlenwasserstoffe.

Ein Vergleich der Säulendichten von CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen auf der Basis der Intensität der Absorptionsbanden bei 2880, 2925 und 2955 cm⁻¹ in drei verschiedenen Diamantproben ergab, daß das Verhältnis von CH- zu CH₂- zu CH₃-Gruppen nicht konstant ist. Es variierte zwischen einem Verhältnis von CH : CH₂ : CH₃ von 1 : 17,6 : 5,2 und 1 : 1,4 : 0,5. Alle Diamantproben enthielten mehr CH₂ als CH oder CH₃-Gruppen. Zwei Diamantproben enthielten mehr CH als CH₃-Gruppen, in der dritten Probe war das Verhältnis umgekehrt. Die für die Berechnung der Säulendichten benutzte Formel und die verwendeten Absorptionskonstanten befinden sich in Anhang B.2.

Aus all diesen Beobachtungen folgt, daß die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen, von CH_x-Gruppen an der Diamantoberfläche induzierten Absorptionsbanden nicht für den Nachweis von Diamanten außerhalb des Sonnensystems verwendet werden können. Welche von CH_x-Gruppen an der Diamantoberfläche verursachten Absorptionsbanden chemisch unbehandelte präsolare Diamanten zeigen würden, ist bislang noch unbekannt. Trotzdem wurde von *Allamandola et al.* (1992) und (1993), *Guillois et al.* (1999) und *Jones und d'Hendecourt* (2000) versucht präsolare Diamanten mit Hilfe der von CH_x-Gruppen verursachten Absorptionsbanden im Weltraum nachzuweisen. Eine ausführlichere Diskussion dieser Arbeiten und ihrer Ergebnisse befindet sich in Kapitel 13 Abschnitt 13.1.2.

7.5.3. Die Absorptionsbande bei $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$

Diese Absorptionsbande, die mit Ausnahme des Spektrums von *Andersen et al.* (1998) in allen bisher veröffentlichten Spektren zu erkennen ist, wird von C=O-Gruppen an der Oberfläche der präsolaren Diamanten erzeugt. Wie schon im Abschnitt 7.4.5 erwähnt, wurde die Oberfläche der präsolaren Diamanten im Verlauf des Isolationsprozesses stark oxydiert, was sich insbesondere auch auf die Position dieser Bande auswirkt. Diese verschiebt sich von einer Position bei der Wellenzahl $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ in den Spektren von nicht oder nur wenig oxydierten Proben hin zu einer Wellenzahl von 1780 cm^{-1} bei sehr stark oxydierten Proben. Den gleichen Effekt beobachteten auch *Ando et al.* (1993) und *Jiang et al.* (1996) bei ihren Untersuchungen zur Oxidation irdischer Diamanten.

7.5.4. Die Absorptionsbande bei $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$

Die überwiegende Mehrheit der Absorptionsspektren in Tab. 7.3 zeigt eine Bande an dieser Stelle des Spektrums. Die Analyse der während des Isolationsprozesses der präsolaren Diamanten gemessenen Spektren zeigt, daß diese Bande nach der ersten Oxidation der Proben erscheint. Daher wird sie wahrscheinlich zum größten Teil von den Biegeschwingungen der an der Oberfläche der Diamanten adsorbierten OH-Gruppen verursacht, deren Streckschwingungen auch für die starke Bande bei 3410 cm^{-1} verantwortlich sind. Ein kleiner Teil der Intensität dieser Bande kann ihrer Ursache allerdings auch in den Streckschwingungen von aromatischen C=C-Doppelbindungen haben. Untersuchungen einer präsolaren Diamantprobe mit einem Transmissionselektronenmikroskop durch *Daulton et al.* (1996) und *Jäger* (1997) zeigten, daß die Diamantproben trotz der Perchlorsäurebehandlung neben den Diamanten immer

auch noch andere Kohlenstoffverbindungen enthalten, wie zum Beispiel Kohlenstoffzwiebeln, graphitische Materialien und Rußpartikel. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit dem hochauflösenden Transmissionelektronenmikroskop bestätigen diese Beobachtung.

7.5.5. Absorptionsbanden zwischen 1500 und 1300 cm^{-1}

In diesem Spektralbereich werden nur von *Lewis et al.* (1989), *Colangeli et al.* (1994) und *Andersen et al.* (1998) relativ schwache Absorptionsbanden beobachtet. Sie werden höchstwahrscheinlich durch die Biegeschwingungen von CH_x -Gruppen ($x=1-3$) verursacht.

7.5.6. Absorptionsbanden zwischen 1300 und 1000 cm^{-1}

Alle in Tab. 7.3 aufgelisteten Diamantspektren zeigen wenigstens eine Absorptionsbande in diesem Spektralbereich. Diese werden durch die sich überlagernden Streckschwingungen von C-C, C-O-C, C-O(H), $-\text{CF}_2$, C-N-C und C-N(H)-Gruppen verursacht.

Abb. 7.6a enthält ein für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diamanten typisches Infrarotspektrum einer präsolaren Diamantprobe. Abb. 7.6b enthält das Spektrum einer präsolaren Diamantprobe, die nach der bei *Merchel* (1999) beschriebenen Methode aus me-

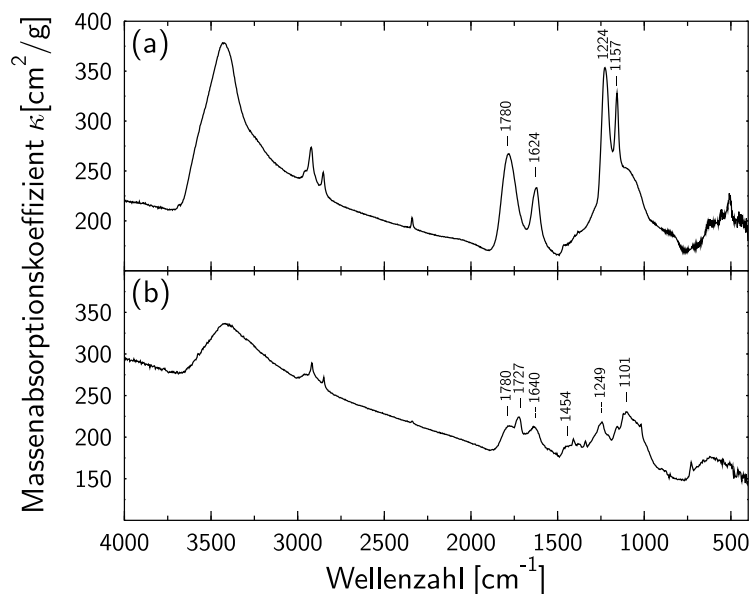


Abbildung 7.6.: Vergleich der Infrarotspektren zweier präsolarer Diamantproben. Das Spektrum (a) stammt von Diamanten, die nach der in Kapitel 5 beschriebenen Methode, Spektrum (b) zeigt Diamanten, die mit einer bei *Merchel* (1999) beschriebenen Aufschlußmethode isoliert wurden. Bei dieser Aufschlußmethode wird keine konzentrierte Schwefelsäure verwendet, welche die Wände der Teflonbehälter angreifen könnte, daher zeigt Spektrum (b) keine fluoridinduzierten Banden bei ~ 1220 und $\sim 1155\text{ cm}^{-1}$

teoritisches Material isoliert wurde. Bei dieser Isolationsmethode wird keine Schwefelsäure verwendet, welche die Wände der Probenbehälter aus Teflon angreifen könnte. Die schmalen und intensiven Absorptionsbanden von -CF_2 -Gruppen bei ~ 1220 und $\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$, wie sie in Abb. 7.6a zu sehen sind, fehlen daher in Abb. 7.6b. Stattdessen zeigt Abb. 7.6b erheblich schwächere und breitere Absorptionsbanden nahe ~ 1450 , ~ 1250 und $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum weist die gleichen Absorptionsbanden auf, wie sie von *Ando et al.* (1993) bei Diamanten beobachtet wurden, deren Oberfläche bei relativ niedrigen Temperaturen ($310\text{-}350^\circ\text{C}$) oxidiert wurden. Die präsolaren Diamantproben wurden zwar nur auf maximal 200°C erwärmt, allerdings verwendeten *Ando et al.* (1993) für ihre Untersuchungen Diamanten mit einem erheblich größeren mittleren Durchmesser ($\sim 80 \text{ nm}$), welche schwerer zu oxidieren sind als die kleineren präsolaren Diamanten (mittl. Durchmesser $1\text{-}3 \text{ nm}$). Insgesamt hängen genaue Lage und Intensität der Absorptionsbanden zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} vom Oxidationsgrad der Diamantoberfläche ab (*Ando et al.* 1993).

Ob Diamanten außerhalb des Sonnensystems ebenfalls sauerstoffinduzierte Absorptionsbanden zeigen, ist jedoch nicht eindeutig festzustellen. In den Abbildungen 7.1b und 7.2b ist zu sehen, daß schon einige C=O - und C-O-C -Gruppen vor der ersten Oxidation der meteoritischen Proben existierten. In diesem Stadium des Isolationsprozesses enthielten die Proben jedoch noch viele andere Kohlenstoffverbindungen, die ebenso gut Sauerstoff binden können. Deshalb kann man nicht zwingend annehmen, daß diese Banden von Sauerstoffgruppen an der Oberfläche von Diamanten verursacht werden. Durch die spätere Oxidation der meteoritischen Proben mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung und mit konzentrierter Perchlorsäure wurden sehr viele zusätzliche sauerstoffhaltige Gruppen erzeugt. Daher ist es wahrscheinlicher, daß die Sauerstoffgruppen an der Oberfläche der präsolaren Diamanten durch die Oxidation der Proben künstlich erzeugt wurden und die Diamantoberfläche nicht schon vorher oxidiert war.

Die wegen des hohen Stickstoffgehaltes der präsolaren Diamanten (siehe Abschnitt 4.2) erwarteten und für stickstoffreiche Diamanten charakteristischen Banden zwischen 1000 und 1400 cm^{-1} wurden in den für diese Arbeit gemessenen Infrarotspektren nicht nachgewiesen. Wahrscheinlich werden diese Banden von den intensiven Banden der sauerstoff- und fluorhaltigen Gruppen überlagert.

Auch die in Tab. 3.2 aufgelisteten strahlungsinduzierten Absorptionsbanden bei 1292 , 1212 , 1106 und 1000 cm^{-1} konnten nicht beobachtet werden.

7.5.7. Absorptionsbanden zwischen 850 und 700 cm^{-1}

Diese relativ schwachen Absorptionsbanden werden höchstwahrscheinlich durch Deformationsschwingungen einer CH -Bindung aus der Ebene verursacht. Absorptionsbanden in diesem Spektralbereich wurden von *Colangeli et al.* (1994), *Hill et al.* (1997), *Andersen et al.* (1998) und bei den im Rahmen dieser Arbeit aus dem Meteoriten Murchison isolierten Diamanten beobachtet.

7.5.8. Absorptionsbanden zwischen 650 und 500 cm⁻¹

Aus der Analyse der während des Isolationsprozesses gemessenen Infrarotspektren folgte, daß die Absorptionsbanden in diesem Spektralbereich von Mineralen der Spinellgruppe erzeugt werden, die trotz vorhergehender Säurebehandlung nicht zerstört wurden. Das Mineral Chromit verursacht starke Absorptionsbanden nahe 625 und 505 cm⁻¹, das Mineral Spinell zeigt starke Absorptionsbanden bei 670, 550 und 500 cm⁻¹ (Liese 1975).

7.5.9. Die Absorptionsbande bei ~475 cm⁻¹

Hill *et al.* (1997) und Andersen *et al.* (1998) beobachteten eine Absorptionsbande an dieser Stelle des Spektrums. Andersen *et al.* (1998) nannten als möglichen Verursacher Biegeschwingungen von OH-Gruppen, während Hill *et al.* (1997) die Ansicht vertraten, daß diese Bande durch Schwingungen des Diamantgitters verursacht werden könnte.

Dieser Absorptionsbande wird eine große Bedeutung zugemessen, da in den Spektren eines kleinen Teils der bisher bekannten proto-planetarischen Nebel (auch Post-AGB-Sterne genannt; AGB = Asymptotic Giant Branch) eine bislang unidentifizierte Emissionsbande bei 21 µm (476 cm⁻¹) beobachtet wurde (Kwok *et al.* 1993; Omont *et al.* 1995a; Omont *et al.* 1995b; Henning *et al.* 1996; Garcia-Lario *et al.* 1999). Auch die Spektren einiger Protosterne zeigen möglicherweise eine Emissionsbande bei 21 µm (Henning *et al.* 1996). Beide stellaren Objekte weisen eine dichte Staubbülle um einen zentralen Stern herum auf. Da es sich bei den proto-planetarischen Nebeln, bei denen die 21 µm-Bande beobachtet wurde, generell um kohlenstoffreiche Sterne handelt (Begemann *et al.* 1996; Garcia-Lario *et al.* 1999), gehen die meisten Autoren davon aus, daß die 21 µm-Bande von einer Kohlenstoffverbindung verursacht wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Infrarotspektren präsolarer Diamanten zeigen keine Absorptionsbande bei 475 cm⁻¹. Daher erscheint die These von Hill *et al.* (1997), daß die von ihnen beobachtete Absorptionsbande bei 475 cm⁻¹ von Diamantgitterschwingungen verursacht wird, wenig wahrscheinlich. Vielmehr könnte die Bande durch eine Verunreinigung der Probe mit schwerlöslichen Fluoriden verursacht werden, da Hill *et al.* (1997) gleichzeitig eine Absorptionsbande bei 180 cm⁻¹ beobachteten, welche von geringen Mengen Aluminiumfluorids in der Probe erzeugt wird (siehe dazu Abschnitt 7.4.2). Eine spätere Arbeit von Hill *et al.* (1998) zeigt ebenfalls ein Infrarotspektrum präsolarer Diamanten des Meteoriten Orgueil, welches keine Absorptionsbande bei 475 cm⁻¹ zeigt.

In der gleichen Arbeit zeigen Hill *et al.* (1998) auch die Spektren von irdischen stickstoffreichen Typ-IaA- und stickstoffarmen Typ-II-Diamanten. Wie schon in Tab. 3.2 gezeigt, weisen Typ-IaA-Diamanten eine Absorptionsbande nahe 475 cm⁻¹ auf. Gleichzeitig zeigen die von Hill *et al.* (1998) mit Neutronen bestrahlten Typ-II-Diamanten eine Absorptionsbande nahe 450 cm⁻¹ (22,2 µm). Hill *et al.* (1998) schließen aus ihrer Analyse dieser Diamantspektren, daß die in den Emissionspektren verschiedener proto-planetarischen Nebel auftretende Emissionsbande bei 21 µm (476 cm⁻¹) durch Diamanten verursacht wird. Gegen diese These von Hill *et al.* (1998) spricht, daß die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen der Infrarot- und Ultravioletspektren präsolarer Diamanten (siehe Abschnitt 7.6 und Kapitel 8) nahelegen, daß es sich bei den präsolaren Diamanten höchstwahrscheinlich um

Typ-Ib-Diamanten handelt, die keine Absorptionsbande bei 480 cm^{-1} zeigen (siehe ebenfalls Tab. 3.2). Die bei den bestrahlten Diamanten beobachtete Absorptionsbande bei 450 cm^{-1} ($22,2\mu\text{m}$) wiederum hat nicht genau die richtige Lage und außerdem nur eine sehr schwache Intensität. Daher scheint es eher unwahrscheinlich, daß die in den Spektren einiger protoplanetarischer Nebel beobachtete $21\mu\text{m}$ -Bande von Diamanten verursacht wird. Es ist allerdings möglich, daß präsolare Diamanten, die einer Bestrahlung mit Neutronen ausgesetzt waren, eine Absorptionsbande bei 450 cm^{-1} ($22,2\mu\text{m}$) aufweisen.

7.5.10. Die Absorptionsbande bei $\sim 120\text{ cm}^{-1}$

In ihrer Veröffentlichung beobachteten *Mutschke et al.* (1995) eine Absorptionsbande unbekannter Herkunft bei 120 cm^{-1} . Auch die Hälfte der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen FIR-Spektren zeigte diese Absorptionsbande (z.B. Abb. 7.1d, 7.1e, 7.2c). Da die andere Hälfte jedoch keine Absorptionsbande in diesem Bereich aufwies, konnte diese Absorptionsbande nicht spezifisch für präsolare Diamanten sein (*Braatz et al.* 1998). Ein Vergleich der gemessenen FIR-Spektren, welche eine Absorptionsbande bei 120 und in einigen Fällen auch bei 162 cm^{-1} aufwiesen mit einem FIR-Spektrum von Kaliumbromid aus der Literatur (*Almeida und Santos* 1989) zeigte, daß, wie schon in Abschnitt 7.4.3 erwähnt, die Absorptionsbande bei 120 cm^{-1} höchstwahrscheinlich von einer kleinen Menge Kaliumbromid erzeugt wurde, mit dem die Proben verunreinigt waren.

7.5.11. Ergebnis

Am Beginn dieses Abschnitts werden fünf einzelne oder Gruppen von Absorptionsbanden aufgezählt, die charakteristisch für das Infrarotspektrum präsolarer Diamanten sind (in Tab. 7.3 grau unterlegt). Aus der Analyse der Infrarotspektren in Abschnitt 7.4, die nach den verschiedenen Stufen des chemischen Isolationsprozesses der präsolaren Diamanten gemessen wurden, folgt, daß von diesen fünf Absorptionsbanden oder Gruppen von Absorptionsbanden zwei - die von OH-Gruppen verursachte Absorptionsbande bei 3400 cm^{-1} und die Absorptionsbande von C=O-Gruppen bei $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ - durch den Isolationsprozeß der Diamanten erst erzeugt oder verändert wurden. Bei der von CH_2 - und CH_3 -Gruppen verursachten Gruppe von Absorptionsbanden bei 2850, 2920 und 2960 cm^{-1} handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine Kontamination der Probe mit irdischen Kohlenwasserstoffen. Die Absorptionsbande bei 1620 cm^{-1} wird zum größten Teil ebenfalls durch OH-Gruppen an der Oberfläche der Diamanten erzeugt. Ein kleiner Teil ihrer Intensität könnte auch durch die Streckschwingungen von aromatischen C=C-Doppelbindungen in anderen Kohlenstoffverbindungen als Diamant verursacht werden. Diese Bande ist daher ebenfalls nicht charakteristisch für präsolare Diamanten. Damit bleiben die Banden zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} . Diese werden jedoch hauptsächlich von sauerstoff- und fluorhaltigen Verbindungen erzeugt. Während es sich bei den fluorhaltigen Verbindungen wiederum um eine Kontamination der Probe handelt, ist es schwer zu beurteilen, ob präsolare Diamanten im Weltraum ebenfalls sauerstoffinduzierte Absorptionsbanden zeigen.

Zusammengefaßt folgt aus der Analyse der Infrarotspektren, die nach den einzelnen Isolationschritten der präsolaren Diamanten gemessen wurden, daß man aus den Infrarotspektren

der gereinigten präsolaren Diamantproben keinen direkten Aufschluß über die optischen Eigenschaften präsolarer Diamanten erhält. Daher sind die Schlußfolgerungen von *Lewis et al.* (1989), *Colangeli et al.* (1994) und *Andersen et al.* (1998) in Bezug auf den Nachweis von präsolaren Diamanten außerhalb des Sonnensystems durch spektroskopische Methoden mit großer Vorsicht zu betrachten. *Mutschke et al.* (1995) und *Hill et al.* (1997) stellten zwar fest, daß die meisten der im infraroten Spektralbereich beobachteten Absorptionsbanden eine Folge des Isolationsprozesse oder von Verunreinigungen der Probe waren, da es ihnen aber nicht gelang, alle Banden eindeutig zuzuweisen, hielten sie es ebenfalls für möglich, präsolare Diamanten anhand der gemessenen Laborspektren im Weltraum nachzuweisen.

Hill et al. (1998) rücken in ihrer Veröffentlichung von dieser Methode des Nachweises präsolarer Diamanten ab und schlagen vor, irdische Diamanten als Referenzmaterial zu verwenden. Da sich stickstoffhaltige irdische Diamanten jedoch in ihren optischen Eigenschaften, je nachdem welchem Typ sie angehören, erheblich unterscheiden können (siehe Abschnitt 3.1) und *Hill et al.* (1998), der Typ der präsolaren Diamanten unbekannt war, sind auch diese Schlußfolgerungen nur eingeschränkt verwendbar. Auch der Versuch, die Diamanten mit Hilfe des chemisch an ihre Oberfläche gebundenen Wasserstoffs nachzuweisen, zeigte keine eindeutigen Ergebnisse, da die Lage und Intensität der von Wasserstoff verursachten Banden erheblich von der chemischen Umgebung abhängt, in der sich die Diamanten befinden. Die Veröffentlichungen von *Allamandola et al.* (1992) und (1993), *Guillois et al.* (1999) und *Jones und d'Hendecourt* (2000) kommen, sofern sie die Lage und Intensität der CH_x -($x=1-3$)-Banden betreffen, dann auch zu unterschiedlichen Ergebnissen (siehe dazu Abschnitt 13.1.2 und Tab. 13.2 in Kapitel 13).

Da es also nicht möglich ist, die optischen Eigenschaften präsolarer Diamanten aus ihren Infrarotspektren direkt zu bestimmen, soll im nächsten Abschnitt untersucht werden, ob es möglich ist, indirekte Informationen über die optischen Eigenschaften präsolarer Diamanten zu gewinnen.

7.6. Simulation der Stickstoffkonfiguration

Die Klassifizierung irdischer Diamanten in Gruppen mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften basiert auf der Menge des eingebauten Stickstoffs und darauf, welche der drei möglichen Einbauformen - vereinzelt Stickstoffatome, Stickstoffatompaare oder Stickstoffatomtetraeder - im Gitter dominiert (siehe dazu Abschnitt 3.1). Je nachdem, welche der Stickstoffkonfigurationen vorherrscht, zeigen stickstoffreiche Diamanten unterschiedliche Absorptionsbanden im Bereich des infraroten Lichtes. Mit Hilfe eines Infrarotspektrums ist es daher normalerweise möglich, anhand der Lage der Stickstoffabsorptionsbanden die Stickstoffkonfiguration zu bestimmen.

Präsolare Diamanten sind sehr stickstoffreich, wie Untersuchungen von *Russell et al.* (1991) zeigen. Der Stickstoffgehalt präsolarer Diamanten des Meteoriten Murchison liegt bei 8190 at.ppm, der von präsolaren Diamanten des Meteoriten Allende bei 3020 at.ppm (*Russell et al.* 1991). Wie schon in Abschnitt 7.5.6 erwähnt, konnten in den Infrarotspektren präsolarer Diamanten jedoch keine der in Tabelle 3.2 aufgelisteten stickstoffinduzierten Absorptionsbanden gefunden werden. Daher war es nicht möglich, aus den Infrarotspektren präso-

larer Diamanten direkt ihre Stickstoffkonfiguration zu bestimmen. Die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden werden höchstwahrscheinlich von den Absorptionsbanden der sauerstoff- und fluorhaltigen Gruppen überdeckt.

Um trotzdem einen Anhaltspunkt zu bekommen, welche Stickstoffabsorptionsbanden sich unter den Sauerstoffbanden verbergen könnten, wurden die gemessenen Infrarotspektren prä-solarer Diamanten (7 Diamantspektren von Murchison, 2 von Allende) im Bereich zwischen 2000 und 400 cm^{-1} als eine Überlagerung der gemessenen, zumeist von sauerstoff- und fluorhaltigen Gruppen verursachten Absorptionsbanden und den Absorptionsbanden des im Diamantgitter eingebauten Stickstoffs dargestellt. Lage und Form der Absorptionsbanden des eingebauten Stickstoffs wurden der Literatur entnommen (*Clark und Davey* 1984). Mit dieser Spektrensimulation sollte die Möglichkeit überprüft werden, ob die Stickstoffabsorptionsbanden eines Diamanten von den Absorptionsbanden sauerstoffhaltiger Gruppen an der Oberfläche des Diamanten soweit überlagert werden können, daß sie nicht mehr zu erkennen sind. Da es drei verschiedene stickstoffreiche Diamanttypen mit unterschiedlichen Absorptionsbanden gibt, wurden drei unterschiedliche Simulationen erstellt, je eine für einen Typ-IaA-, Typ-IaB- und Typ-Ib-Diamanten. Ein Beispiel für diese Simulationen zeigt die Abb. 7.7. In ihr wird ein gemessenes Spektrum prä-solarer Diamanten des Meteoriten Murchison mit den Absorptionsbanden der drei stickstoffreichen Diamanttypen „unterlegt“.

Typ-IaA-Diamanten zum Beispiel haben ihre stärkste Absorptionsbande bei 1282 cm^{-1} (siehe Tab. 3.2). Baut man an dieser Stelle eine Absorptionsbande in das Diamantspektrum ein, so weist sie eine Intensität von $2\pm 2\%$ auf. Ist die Intensität dieser Bande höher, stimmt das simulierte Spektrum nicht mehr mit dem gemessenen Spektrum überein. Im Fall der Typ-IaB-Diamanten können an der Stelle ihrer stärksten Absorptionsbande bei 1175 cm^{-1} nur Banden mit einer Intensität $<1\%$ eingebaut werden. Dieser Wert liegt unter der Nachweisgrenze des Spektrometers. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Simulation eines Typ-Ib-Diamanten (Abb. 7.7c). Hier war es nicht nur möglich, an der Stelle der stärksten Absorptionsbande eines Typ-Ib-Diamanten bei 1130 cm^{-1} eine Absorptionsbande mit einer Intensität von $6\pm 3\%$ unter den sauerstoff- bzw. fluorinduzierten Absorptionsbanden zu „verstecken“, sondern zusätzlich auch noch eine zweite Absorptionsbande mit einer Intensität von $2\pm 2\%$ bei 1300 cm^{-1} . Typ-Ib-Diamanten zeigen bei dieser Wellenzahl ebenfalls eine Absorptionbande (siehe Tab. 3.2). Die Absorptionsbande bei 1300 cm^{-1} paßt besser in das gemessene Spektrum und kann die Absorptionsbande bei 1282 cm^{-1} ersetzen. Daher ist es nicht möglich, eine Aussage darüber zu machen, ob ein Teil des Stickstoffs auch in Form von Atompaaren, wie sie für Typ-IaA-Diamanten typisch sind, eingebaut wird. Alle in diesem Absatz erwähnten Prozentangaben der Intensität beziehen sich auf Proben, die ein Verhältnis Diamant zu Kaliumbromid von $\sim 1:100$ aufweisen (das genaue Verhältnis von Probe zu Trägermaterial ist in Tab. 7.1 aufgeführt).

Mit Hilfe der bei *Clark et al.* (1997) angegebenen Absorptionskoeffizienten von $1\text{ cm}^{-1}/22\text{ at.ppm}$ für die Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} und $1\text{ cm}^{-1}/17,5\text{ at.ppm}$ für die Absorptionsbande bei 1282 cm^{-1} kann man die Menge des Stickstoffs, der für Absorptionsbanden mit der oben erwähnten Stärke verantwortlich wäre, grob schätzen (die Formel hierfür befindet sich im Anhang). Es zeigt sich, daß Diamanten, die 3100 at.ppm Stickstoff in Form von Einzelatomen einbauen, eine Intensität von 6% bei 1130 cm^{-1} aufweisen und daß Diamanten mit 820 at.ppm Stickstoff in Form von Atompaaren eine Intensität von 2% bei 1282 cm^{-1} zeigen würden. Bei diesen Ergebnissen handelt es sich um obere Grenzen, da die betreffenden

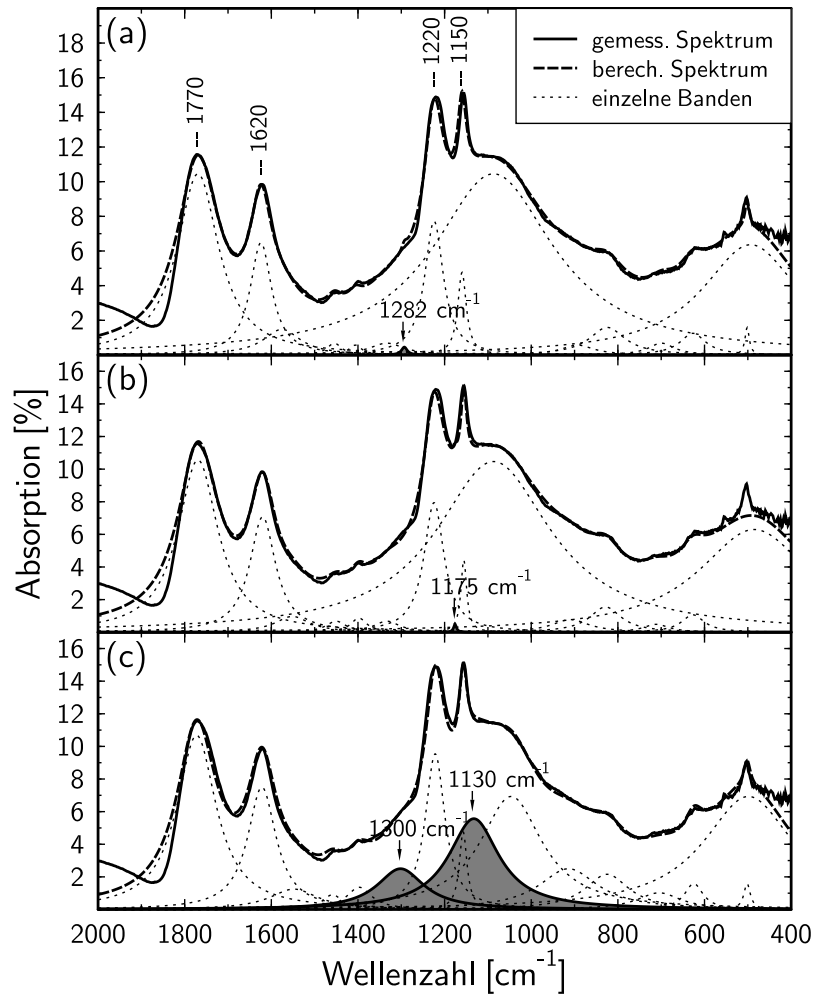


Abbildung 7.7.: Simulation eines gemessenen Infrarotspektrums präsolarer Diamanten des Meteoriten Murchison als eine Überlagerung der gemessenen Absorptionsbanden mit den der Literatur (*Clark und Davey 1984*) entnommenen Stickstoffabsorptionsbanden von Diamanten. (a) Simulation eines Typ-IaA-Diamanten, (b) Simulation eines Typ-IaB Diamanten und (c) Simulation eines Typ-Ib-Diamanten. Die Stickstoffabsorptionbanden sind grau gefüllt.

Banden nicht direkt beobachtet wurden. Die durch die Spektrensimulation gewonnenen quantitativen Aussagen sind jedoch mit einem großen Unsicherheitsfaktor behaftet. So konnte zum Beispiel kein relevanter Unterschied zwischen den Intensitäten der simulierten Stickstoffbanden in den Spektren von Diamanten der Meteorite Murchison und Allende festgestellt werden, obwohl beide Diamantproben unterschiedliche Stickstoffgehalte aufweisen (Stickstoffgehalt von Murchisondiamanten: 8190 ± 2090 at.ppm, Allendediamanten: 3020 ± 1070 at.ppm; *Russell et al. (1991)*). Der mit Hilfe der simulierten Stickstoffbanden berechnete Stickstoffgehalt von 3100 at.ppm, beziehungsweise 3920 at.ppm der präsolaren Diamanten liegt unter dem durch *Russell et al. (1991)* massenspektroskopisch bestimmten Stickstoffgehalt für Diaman-

ten aus dem Meteoriten Murchison und entspricht ungefähr dem für Allendediamanten bestimmten Stickstoffgehalt.

Aus der Simulation der verschiedenen stickstoffreichen Diamanten folgt, daß die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden eines Typ-IaB-Diamanten nicht von den Absorptionsbanden sauerstoff- beziehungsweise fluorhaltiger Gruppen an der Oberfläche der Diamanten verdeckt werden können. Wohl aber können die Absorptionsbanden des Stickstoffes in Typ-Ib-Diamanten und in geringerem Maße auch die von Typ-IaA-Diamanten von den Absorptionsbanden sauerstoff- und fluorhaltiger Gruppen an der Oberfläche des Diamanten soweit überlagert werden, daß es nicht mehr möglich ist, sie im beobachteten Infrarotspektrum zu identifizieren.

7.7. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

Durch die Messung von Infrarotspektren nach den verschiedenen Aufbereitungsstufen konnte geklärt werden, wie das Infrarotspektrum präsolarer Diamanten zustande kommt und durch welche funktionellen Gruppen oder chemischen Verbindungen die einzelnen Absorptionbanden erzeugt werden. Leider stellte sich dabei heraus, daß keine der im Spektrum präsolarer Diamanten zu beobachtenden Absorptionsbanden dazu geeignet ist, Diamanten im Weltraum nachzuweisen. Entweder stammen die Absorptionsbanden im Spektrum von Verunreinigungen oder sie werden durch den Einsatz der aggressiven Chemikalien während des Isolationsprozesses der Diamanten erzeugt. Die einzigen wirklich diamantspezifischen Absorptionsbanden, die vom Diamantgitter selbst verursachten Mehr-Phononen-Absorptionsbanden und die Absorptionsbanden des in das Diamantgitter eingebauten Stickstoffes, sind in den gemessenen Spektren nicht zu sehen. Die Intensität der Mehr-Phononen-Absorptionsbanden ist zu schwach, um sie zu messen, und die Absorptionsbanden des Stickstoffes werden durch die starken Absorptionsbanden der sauerstoffhaltigen Gruppen an der Oberfläche der Diamanten überdeckt.

Aus der Analyse der Infrarotspektren präsolarer Diamanten folgt daher: Für den spektroskopischen Nachweis von Diamanten außerhalb des Sonnensystems kann man entweder nach den gitterspezifischen Absorptionsbanden wie den Mehr-Phononen-Absorptionsbanden des Diamantgitters und den stickstoffinduzierten Absorptionsbanden Ausschau halten oder aber die Oberflächenreaktionen von Diamanten in verschiedenen chemischen und physikalischen Umgebungen erforschen und daraus auf ihre spektroskopischen Eigenschaften schließen, wie es *Guillois et al.* (1999) am Beispiel von Diamanten mit wasserstoffbedeckter Oberfläche zeigen. Da jedoch die Oberfläche der präsolaren Diamanten nach dem chemisch sehr aggressiven Isolationsprozeß höchstwahrscheinlich keinerlei Ähnlichkeit mit ihrer Oberfläche davor hat, wird der von *Guillois et al.* (1999) verwendete Ansatz zur Bestimmung der spektralen Eigenschaften präsolarer Diamanten im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Ein Problem bei der Suche nach diamantgitterspezifischen Absorptionsbanden ist, daß die Multi-Phononen-Absorptionsbanden des Diamantgitters sehr schwach sind. Ein Vergleich der Absorptionskoeffizienten der Multi-Phononen-Absorptionen des Diamantgitters (*Edwards* 1985) mit den Absorptionskoeffizienten der Stickstoffabsorptionsbanden (*Evans* 1997b) ergibt, daß bei einem Stickstoffgehalt von 8000 ppm, wie er in den Diamanten des Meteoriten

Murchison vorliegt, die vom Stickstoff im Diamantgitter verursachten Absorptionsbanden ungefähr 60 mal stärker sind als die Multi-Phononen-Banden des Diamantgitters. Daher wären die Stickstoffabsorptionsbanden erheblich leichter zu finden. Allerdings variieren Intensität und Lage dieser Banden zwischen den drei verschiedenen stickstoffreichen Diamanttypen. Daher ist es notwendig, den Diamanttyp der präsolaren Diamanten zu bestimmen. Die Simulationen des gemessenen Infrarotspektrums in Abschnitt 7.6 ergaben als ersten Anhaltspunkt, daß es sich bei den präsolaren Diamanten hauptsächlich um Typ-Ib-Diamanten handeln könnte.

Diese Erkenntnis wird von einer Beobachtung von *Russell et al.* (1996) unterstützt: Bei der Verbrennung von Diamanten mit bekanntem Stickstoffgehalt unter Sauerstoffzufuhr, um den so freigesetzten Stickstoff mit einem Massenspektrometer zu messen, verhielten sich die einzelnen Diamanttypen unterschiedlich. Während der gemessene Stickstoffgehalt von Typ-IaA- und IaB-Diamanten mit dem vorher bekannten Stickstoffgehalt übereinstimmte, waren die Stickstoffgehalte von Ib-Diamanten immer zu niedrig. *Russell et al.* (1996) erklärten diesen Befund damit, daß der Stickstoff von Typ-Ia-Diamanten bei der Verbrennung der Diamanten in Form von N_2 -Molekülen freigesetzt wird, die vom Massenspektrometer einwandfrei gemessen werden konnten. Bei der Verbrennung von Typ-Ib-Diamanten sind - wegen der in diesem Diamanttyp vereinzelt eingebauten Stickstoffatome - nicht alle freigesetzten Stickstoffatome eine Verbindung mit einem anderen Stickstoffatom eingegangen, sondern verbanden sich mit ebenfalls vorhandenen Sauerstoffatomen. NO_x -Verbindungen wurden vom Massenspektrometer jedoch nicht erfaßt, daher der gemessene zu niedrige Stickstoffgehalt der Typ-Ib-Diamanten. Präsolare Diamantproben der Meteorite Allende und Indarch zeigten bei der Untersuchung mit dem Massenspektrometer den gleichen Stickstoffverlust wie Typ-Ib-Diamanten. Daraus schlossen *Russell et al.* (1996), daß es sich bei den präsolaren Diamanten höchstwahrscheinlich um Typ-Ib-Diamanten handelt.

Um die Vermutung, daß es sich bei den präsolaren Diamanten hauptsächlich um Typ-Ib-Diamanten handelt, zu verifizieren, wurden die im nächsten Kapitel beschriebenen Untersuchungen des ultravioletten bzw. sichtbaren Spektrums der Diamanten durchgeführt.

8. Spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten und visuellen Spektralbereich

8.1. Ziele der Untersuchung

Die Messung des Infrarotspektrums präsolarer Diamanten gab Hinweise darauf, daß es sich bei den aus den Meteoriten Murchison und Allende isolierten Diamanten um Typ-Ib-Diamanten handeln könnte (siehe Abschnitt 7.7). Da sich Typ-Ib-Diamanten auch durch ihre Absorptionen im ultravioletten beziehungsweise sichtbaren Bereich des Spektrums von Typ-Ia und Typ-II-Diamanten unterscheiden, sollte eine Messung des UV/VIS-Spektrums (UV = Ultraviolett, VIS = Visuell, d.h. sichtbares Licht) zwischen 200 und 800 nm weiteren Aufschluß geben.

8.2. Meßgerät und Probenaufbereitung

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Lambda 19 UV/VIS/NIR-Spektrometer (NIR = nahes Infrarot) der Firma Perkin Elmer gemessen. Unerwartete Schwierigkeiten, die Diamanten in eine kolloidale Lösung zu bringen, führten zu folgender Vorgehensweise bei der Probenaufbereitung:

Die trockenen Proben wurden in einem Quarzglasbehälter gewogen, mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und im Ultraschallbad homogenisiert. Dann wurden die Proben mehrere Stunden stehengelassen und anschließend das diamanthaltige Kolloid abpipettiert. Der übriggebliebene Bodensatz wurde eingetrocknet und erneut gewogen, um bestimmen zu können, wieviel Probe mit dem bidestillierten Wasser ein Kolloid gebildet hat. Leider konnte mit dieser Methode nur in einem Fall und mit einem großen Unsicherheitsfaktor das Gewicht einer gemessenen Probe bestimmt werden. Das Gewicht der Probe war meistens zu gering, als daß es mit den vorhandenen Wagemitteln bestimmt werden konnte.

Das diamanthaltige Kolloid wurde in eine Quarzglasküvette mit den Maßen 1 cm x 1 cm x 3 cm gefüllt und in einer Integrationskugel gemessen. Die Integrationskugel ermöglicht es, auch die Streuung der Proben zu messen. War die Streuung des gemessenen Spektrums sehr hoch, wurde das Kolloid mit bidestilliertem Wasser verdünnt und erneut gemessen. Die Probe wurde solange weiterverdünnt, bis die gemessene Streuung sehr viel kleiner als die Absorption war.

8.3. UV/VIS-Spektren präsolarer Diamanten

Wie schon im Abschnitt 3.1.2 erwähnt, zeigen Typ-Ib-Diamanten eine breite von Stickstoff induzierte Absorptionsbande bei 270 nm. Die von vereinzelt Stickstoffatomen verursachte Absorptionsbande bei 270 nm ist auch in den UV/VIS-Spektren von *Mutschke et al.* (1995) und *Andersen et al.* (1998) zu sehen, die Autoren ordneten sie jedoch entweder gar nicht oder falsch zu. Die Abbildung 8.1 zeigt im Rahmen dieser Arbeit gemessene UV/VIS-Spektren präsolarer Diamanten der Meteorite Murchison (Abb. 8.1a) und Allende (Abb. 8.1b). Das Spektrum der Murchison-Diamanten zeigt deutlich eine breite Absorptionsbande bei 270 nm (siehe Pfeilmarkierung). Das UV/VIS-Spektrum von Diamanten des Meteoriten Allende zeigt diese Absorptionsbande allerdings nicht, vermutlich war die kolloidal in Lösung gegangene Probenmenge zu gering. Zudem enthalten Allende-Diamanten erheblich weniger Stickstoff als Murchison-Diamanten (*Russell et al.* 1991). Auch *Andersen et al.* (1998) beobachteten, daß die Absorptionsbande bei 270 nm im Spektrum von Allende-Diamanten erheblich schwächer ist als in dem von *Mutschke et al.* (1995) gemessenen UV/VIS-Spektrum der Murchison-Diamanten.

Reine Diamanten haben eine Bandlücke von 5,5 eV (*Clark et al.* 1964) und zeigen daher

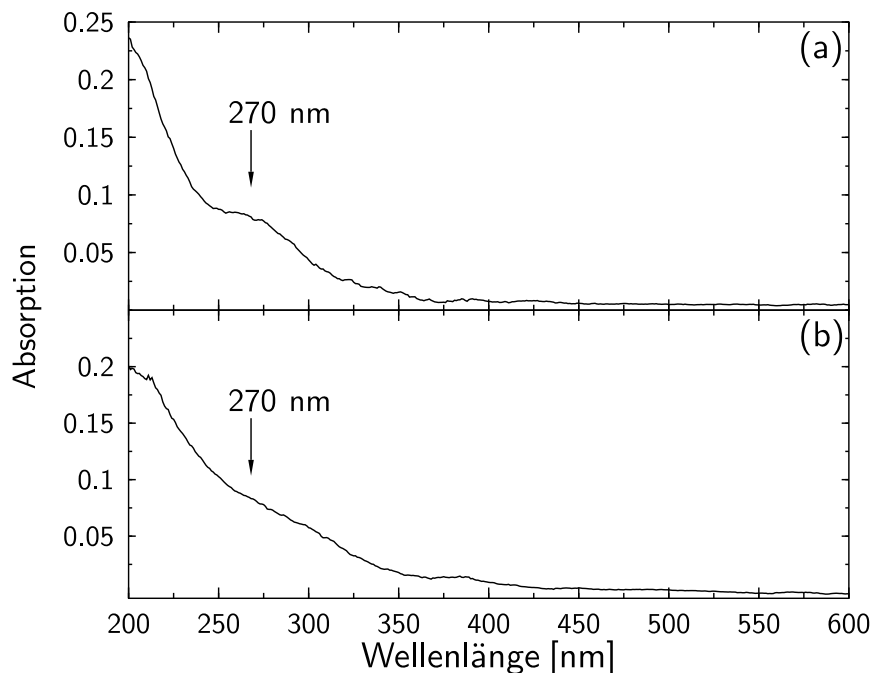


Abbildung 8.1: UV/VIS-Spektrum präsolarer Diamanten des Meteoriten Murchison (a) und des Meteoriten Allende (b). Die breite Absorptionsbande bei 270 nm (siehe Pfeil) ist im Spektrum der Murchison-Diamanten deutlich zu sehen, während die Allende-Diamanten fast keine erhöhte Absorption an dieser Stelle aufweisen. Die Konzentration der Murchisondiamantprobe betrug $\sim 0,0567 \text{ mg/cm}^2$.

bei 225 nm eine Absorptionskante. Die in Abb. 8.1 gezeigten Spektren zeigen jedoch einen Beginn der Bandkante bei ungefähr 240 nm ($\sim 5,2$ eV). Die Ursache dafür ist der hohe Stickstoffanteil der präsolaren Diamanten. Eine „Dotierung“ von Diamanten mit Stickstoffatomen verringert die Bandlücke und verursacht eine Verschiebung der Bandkante zu längeren Wellenlängen hin (Davies 1977). Die genaue Lage der Absorptionskante ist abhängig von der Temperatur des Diamanten (Clark *et al.* 1964), vom Durchmesser des Diamanten und der Menge des in ihm enthaltenen Stickstoffs (Chrenko *et al.* 1971; Davies 1977).

Mit Hilfe des bei Clark *et al.* (1997) angegebenen Absorptionskoeffizienten von $1 \text{ cm}^{-1}/22 \text{ at.ppm}$ für die Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} und der Beobachtung von Chrenko *et al.* (1971), daß die Bande bei 270 nm etwa 45 mal stärker absorbiert als die Bande bei 1130 cm^{-1} , ist eine grobe Abschätzung der Menge des in Form von vereinzelt eingebauten Atomen eingebauten Stickstoffs möglich (die Formel hierfür befindet sich im Anhang). Unter der Annahme, daß der Fehler der Waage nicht größer als 0,05 mg war, ergibt sich aus der Probenkonzentration von $0,0567 \text{ mg/cm}^2$, einer Dichte des Diamanten von $3,5 \text{ g/cm}^3$, einem Absorptionskoeffizienten von $1 \text{ cm}^{-1}/0,489 \text{ at.ppm}$ ($= 1 \text{ cm}^{-1}/\frac{22}{45} \text{ at.ppm}$) und einer Transmission der Proben von 0,911, daß die präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison $2800 \pm 1030 \text{ at.ppm}$ Stickstoff in Form von vereinzelt eingebauten Stickstoffatomen enthalten. Dieses Ergebnis stimmt recht gut mit dem im Abschnitt 7.6 mit Hilfe der Spektrensimulation geschätzten oberen Grenzwert der vereinzelt eingebauten Stickstoffatome von $3100 \pm 1600 \text{ at.ppm}$ überein.

Nach dem gleichen Verfahren läßt sich auch die Menge der vereinzelt eingebauten Stickstoffatome in den von Mutschke *et al.* (1995) und Andersen *et al.* (1998) gemessenen Spektren bestimmen. Es zeigt sich, daß die Intensität der Absorptionsbande bei 270 nm in dem von Mutschke *et al.* (1995) gemessenen UV-Spektrum präsolarer Diamanten höher ist als in dem für diese Arbeit gemessenen UV-Spektrum von Murchison-Diamanten. Die Berechnung des Gehaltes an vereinzelt eingebauten Stickstoffatomen ergibt einen Wert von $\sim 4930 \text{ at.ppm}$. Die Probe von Mutschke *et al.* (1995) war allerdings noch mit anderen Substanzen verunreinigt, da das Spektrum eine zusätzliche Absorptionsbande bei 217 nm aufweist, die weder in den für diese Arbeit gemessenen Spektren, noch in dem von Andersen *et al.* (1998) veröffentlichten Spektrum zu sehen ist. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um von der Perchlorsäure nicht zerstörte amorphe Kohlenstoffverbindungen. Eine Berechnung der Menge des vereinzelt eingebauten Stickstoffs aufgrund der Absorption bei 270 nm im Spektrum der von Andersen *et al.* (1998) gemessenen präsolaren Allende-Diamanten ergibt einen Anteil von $\sim 700 \text{ at.ppm}$.

Damit stellt sich die Frage: Wenn nur ein Drittel ($2800 \pm 1030 \text{ at.ppm}$ von 8190 at.ppm bei präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison und 700 at.ppm von 3020 at.ppm bei Diamanten des Meteoriten Allende) des in den präsolaren Diamanten vorkommenden Stickstoffs als vereinzelt eingebautes Atom vorkommt, wo bleibt der restliche Stickstoff? Daß ein großer Teil des Stickstoffs scheinbar „fehlt“, hängt wahrscheinlich mit der geringen Größe präsolarer Diamanten zusammen. Messungen von Fraundorf *et al.* (1989), Lewis *et al.* (1989) und Daulton *et al.* (1996) ergaben einen mittleren Korndurchmesser der Diamanten von 1-3 nm. Mit Hilfe der Gitterkonstante präsolarer Diamanten von $0,365 \text{ nm}$ (Blake *et al.* 1988) und unter der Annahme, daß der Diamantkristall aus 5^3 beziehungsweise 6^3 Elementarzellen aufgebaut ist und die Oberfläche 0,5 Elementarzellen tief ist, kann man abschätzen, daß 37-48% aller Atome an der Oberfläche des Kristalls sitzen. Daraus folgt, daß bei einer gleichmäßigen Verteilung des Stickstoffs über den gesamten Kristall auch 37-48% der Stickstoffatome an der

Oberfläche sitzen.

Stickstoffatome an der Oberfläche des Diamanten würden jedoch ein anderes Absorptionsverhalten zeigen als in das Gitter eingebaute Stickstoffatome. Durch eine mangelnde Absättigung der Atome an der Kristalloberfläche bilden diese andere Bindungen aus. Diese können kürzere oder längere Bindungslängen aufweisen, als dies bei Stickstoffatomen im Innern des Kristalls der Fall ist, unter Umständen kann es auch zu der Ausbildung von Doppelbindungen kommen. Dasselbe Verhalten lässt sich bei den Kohlenstoffatomen beobachten, die zum Zwecke der Absättigung C=C-Doppelbindungen ausbilden, die sich durch das Auftreten einer entsprechenden Bande bei 1620 cm^{-1} bemerkbar machen (siehe Kapitel 7). Leider sind die Absorptionsbanden von Stickstoffatomen an der Oberfläche von sehr stickstoffreichen Diamanten bisher nicht untersucht worden. Sie könnten den Absorptionsbanden der sekundären oder tertiären Amine ähneln, die bei $1145\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ (aliphatische sekundäre Amine) beziehungsweise $1210\text{--}1150$ und $1100\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ (aliphatische tertiäre Amine) oder $1360\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ (aromatische tertiäre Amine) durch Streckschwingungen von C-N-Gruppen erzeugte Absorptionsbanden aufweisen. Aufgrund der Oxidation der Diamantoberfläche könnten auch von C-N-Gruppen in Amiden (R-CO-NH_2) verursachte Absorptionsbanden bei $1440\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ auftreten. Auch Absorptionsbanden von C=N=O-Gruppen bei $1670\text{--}1620$ und $1580\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ oder NO_2 -Gruppen bei $1570\text{--}1490$ und $1400\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ wären vorstellbar. In den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Infrarotspektren präsolaren Diamanten konnten diese Absorptionsbanden nicht eindeutig beobachtet werden. Allerdings würden sie, wie die Absorptionsbanden der ins Kristallgitter eingebauten Stickstoffatome von den starken durch Sauerstoffatome an der Oberfläche der Diamanten verursachten Absorptionsbanden verdeckt werden.

8.4. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

Die Auswertung eines UV/VIS-Spektrums ergibt, daß die präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison ungefähr 2800 ± 1030 at.ppm Stickstoff in Form von vereinzelt eingebauten Stickstoffatomen enthalten. Das ist etwas über einem Drittel des gesamten von *Russell et al.* (1991) bestimmten Stickstoffgehaltes der präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison. Es gibt jedoch kaum Hinweise darauf, daß der verbleibende Stickstoff in Form einer der zwei anderen Stickstoffkonfigurationen (Stickstoffatompaare oder -tetraeder) auftritt (siehe dazu Abschnitt 7.6), wie das von *Hill et al.* (1998) angenommen wurde. Stattdessen ist anzunehmen, daß der größte Teil des „fehlenden“ Stickstoffs sich an der Oberfläche des Diamanten befindet und andere bislang unbekannte Absorptionsbanden erzeugt. Diese sind sie in den in Kapitel 7 besprochenen Infrarotspektren nicht zu erkennen, weil sie höchstwahrscheinlich ebenfalls von den starken sauerstoffinduzierten Absorptionsbanden überlagert werden.

9. Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie

Die elektronenparamagnetische Resonanz (EPR), auch Elektronenspinresonanz (ESR) genannt, beruht auf dem magnetischen Zeeman-Effekt. Elektronen erhalten durch ihren Spin ($s=\frac{1}{2}$) in einem von außen angelegten Magnetfeld zwei Zustände verschiedener Energie, deren Differenz $\Delta E = \gamma B_0 = h\nu$ (mit: B_0 = Feldstärke, $\gamma = g \cdot \beta_e = g$ -Faktor \cdot Bohrsches Magneton, h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Frequenz) von der Stärke des Magnetfeldes abhängig ist. Bei Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle passender Frequenz ν tritt (analog zu Lichtabsorption) eine magnetische Resonanzabsorption ein, deren Größe gemessen werden kann. Die Absorption der Proben liegt im Mikrowellenbereich. Wichtig für analytische Zwecke ist die Aufspaltung der Resonanzlinie in weitere diskrete Linien, die Hyperfeinstruktur. Diese entstehen durch die Wechselwirkung ungepaarter Elektronen mit den magnetischen Momenten (M_I) derjenigen Atomkerne mit $M_I \neq 0$, die zum gleichen paramagnetischen Teilchen gehören. Die Linienabstände dieser Hyperfeinstruktur-(HFS-)Spektren sind nicht vom Magnetfeld, sondern nur von Zahl, Art und Stärke der Elektron-Kern-Wechselwirkung abhängig und daher ein Kriterium für die Struktur (*Falbe und Regitz* 1995).

Während die Meßfrequenz und die Stärke des magnetischen Feldes, bei der die elektronenparamagnetische Resonanz einer Substanz gemessen wird, von Gerät zu Gerät variieren, ist das Verhältnis dieser beiden Werte für jeden paramagnetischen Defekt charakteristisch. Um die hier gemessenen Spektren mit schon früher veröffentlichten EPR-Spektren von Diamanten vergleichen zu können, wird daher der Zeeman-Faktor der EPR-Spektren berechnet, der sogenannte g -Faktor. Jedes paramagnetische Element und jede paramagnetische Verbindung zeigen einen oder mehrere g -Faktoren, die für das magnetische System charakteristisch sind (*Weil et al.* 1994). Der g -Faktor berechnet sich wie folgt:

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\beta_e \cdot B}$$

Mit h = Planckkonstante [$6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$], β_e = Bohrsches Magneton [$9,27402 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$], ν = Meßfrequenz [s^{-1}] und B = gemessenes Magnetfeld [T].

9.1. Ziele der Untersuchung

Nachdem die Analyse der Infrarot- und Ultraviolett-spektren ergab, daß es sich bei den präsolaren Diamanten höchstwahrscheinlich um Typ-Ib-Diamanten handelt, soll durch die Messung

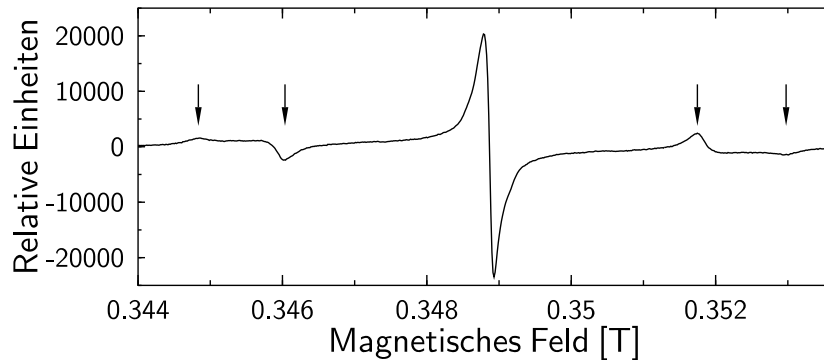


Abbildung 9.1.: Charakteristisches EPR-Spektrum des P1 Defektes in Typ-Ib-Diamanten. Die Seitenbanden, die durch die Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffatomkern entstehen, sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Der Abstand von der Zentrallinie zur inneren Seitenbande beträgt $\sim 0,003$ T, bis zur äußeren Seitenbande sind es $\sim 0,004$ T. Die hier gemessene Probe bestand aus Carbonados aus Zentralafrika.

der elektronenparamagnetischen Resonanz (EPR) der präsolaren Diamanten diese Stickstoffkonfiguration der präsolaren Diamanten verifiziert werden. Stickstofffreie Diamanten mit vereinzelt eingebauten Stickstoffatomen zeigen ein EPR-Spektrum mit charakteristischen Seitenbanden (*Smith et al.* 1959). Diese entstehen durch die Wechselwirkung eines ungepaarten Elektronenspins mit dem Spin des Stickstoffatomkerns (magnetische Quantenzahl $M_I = \pm 1$), an den das Elektron gebunden ist. Dieser EPR-Defekt heißt P1 und wird charakterisiert durch einen g -Wert der zentralen Linie von $2,0024 \pm 0,0002$ und dem Auftreten der vier für diesen Defekt typischen Seitenbanden rechts und links neben der Zentrallinie (*Smith et al.* 1959; *Loubser und van Wyk* 1978). Ein typisches Beispiel für diesen Defekt ist in Abbildung 9.1 zu sehen. Im Gegensatz dazu wechselwirken die Elektronen von zwei dicht nebeneinanderstehenden Stickstoffatomen antiferromagnetisch miteinander, und der Gruppenspin verschwindet. Daher zeigen Defekte, die aus einer geraden Anzahl von Stickstoffatomen bestehen, wie das bei Typ IaA und IaB Diamanten der Fall ist, keine elektronenparamagnetische Resonanz (*Davies* 1977).

9.2. Meßgerät und Probenaufbereitung

Die EPR-Spektren der Diamanten wurden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 3$ cm (X-Band) mit einem elektronenparamagnetischen Resonanzspektrometer ESP 380e der Firma Bruker gemessen. Die Auflösung des Gerätes beträgt 10^{11} Spins/G. Für die ENDOR (Electron Nuclear DOuble Resonance)-Messungen wurde das Gerät mit flüssigem Helium auf eine Temperatur von 15 K (-258°C) gekühlt. Da die gemessenen EPR-Absorptionsbanden zumeist sehr breit und daher schlecht zu erkennen sind, wurden die Spektren mit Ausnahme der in den Abbildungen 9.3 und 9.4 gezeigten Spektren nach der absorbierten Leistung differenziert.

Für die Messung des EPR-Spektrums wurden je 10,30 mg präsolare Diamanten aus dem Meteoriten Allende und 13,04 mg präsolare Diamanten aus dem Meteoriten Murchison in Quarzglasröhrchen mit einem Durchmesser von 4 mm gefüllt. Beide Proben lagen in Form eines trockenen Pulvers vor. Als Vergleichsmaterial dienten 14,99 mg unter hohem Druck mit Hilfe eines Eisen-Nickel-Katalysators von der General Electric Company hergestellte Industriediamanten und 13,48 mg Carbonados aus Zentralafrika. Weitere Informationen über diese Carbonados sind bei *Ozima und Tatsumoto* (1997) zu finden. Auch diese Proben wurden als trockenes Pulver gemessen.

Die Industriediamanten waren vor der Messung mehrmals mit konzentrierter Salzsäure (32%) in einer Druckaufschlußbombe aufgeschlossen und einmal mit konzentrierter Perchlorsäure (70%) abgeraucht worden, um ihre Oberfläche der Oberfläche präsolarer Diamanten anzugleichen. Als Nebeneffekt wurde ein Teil des in den Industriediamanten verbliebenen Katalysatormaterials gelöst. Der Durchmesser der Industriediamanten ist kleiner als $0,25\ \mu\text{m}$, und sie haben einen Stickstoffgehalt von 0,01 Gew.%.

Die Carbonados wurden in einem eisernen Mörser zerkleinert und danach ebenfalls mehrmals mit konzentrierter Salzsäure behandelt, um durch den Zerkleinerungsprozeß induzierte Metallverunreinigungen zu entfernen.

9.3. EPR-Spektren präsolarer Diamanten

Wie in Abbildung 9.2 zu erkennen ist, haben die EPR-Spektren präsolarer Diamanten keine Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Typ-Ib-Diamanten. Die vier für einen Typ-Ib-Diamanten charakteristischen Seitenbanden (*Smith et al.* 1959), fehlen und der g -Wert der Zentrallinie liegt bei $2,0029 \pm 0,0005$, anstatt bei $2,0024 \pm 0,0002$. Außerdem zeigen die EPR-Spektren präsolarer Diamanten neben dem Zentralpeak sogenannte „Schultern“. *Jia et al.* (1993) und *Holder et al.* (1994) beobachteten die gleichen Schultern bei der Messung von CVD-Diamanten (CVD = Chemical Vapor Deposition). *Zhou et al.* (1996) nannte das für die „Schultern“ verantwortliche Defektzentrum H1. Es besteht aus einem Wasserstoffatom, das sich in der Nähe eines unabgesättigten Kohlenstoffatoms befindet. Die Seitenbanden werden durch verbotene Übergänge bei der Hyperfeinkopplung des ungepaarten Kohlenstoffelektrons mit dem Wasserstoffatomkern erzeugt (*Zhou et al.* 1996).

Eine bessere Auflösung der vom Wasserstoff verursachten Seitenbanden ist in Abb. 9.3 zu sehen. Sie zeigt das ausnahmsweise nicht abgeleitete echo-detektierte EPR-Spektrum der Murchison-Diamanten, das bei einer Temperatur von 15 K (-258°C) gemessen wurde. Bei der echo-detektierten Messung des EPR-Spektrums erreicht man eine höhere Auflösung als bei einer CW-EPR-Messung, die Empfindlichkeit ist jedoch geringer (*Kevan und Bowman* 1990). Deshalb wurden für diese Messung die präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison gewählt, da die Intensität der im CW-EPR-Spektrum beobachteten Seitenbanden bei den Murchison-Diamanten höher ist als bei den Diamanten des Meteoriten Allende (siehe Abb. 9.2).

Um sicher zu sein, daß es sich bei dem EPR-Defekt der präsolaren Diamanten um den oben beschriebenen H1-Defekt handelt, wurde eine ENDOR-Messung (ENDOR = Electron Nuclear DOuble Resonance) der Diamanten des Meteoriten Murchison vorgenommen. Bei einer ENDOR-Messung wird nur der Kernspin eines EPR-aktiven Defektzentrums gemessen.

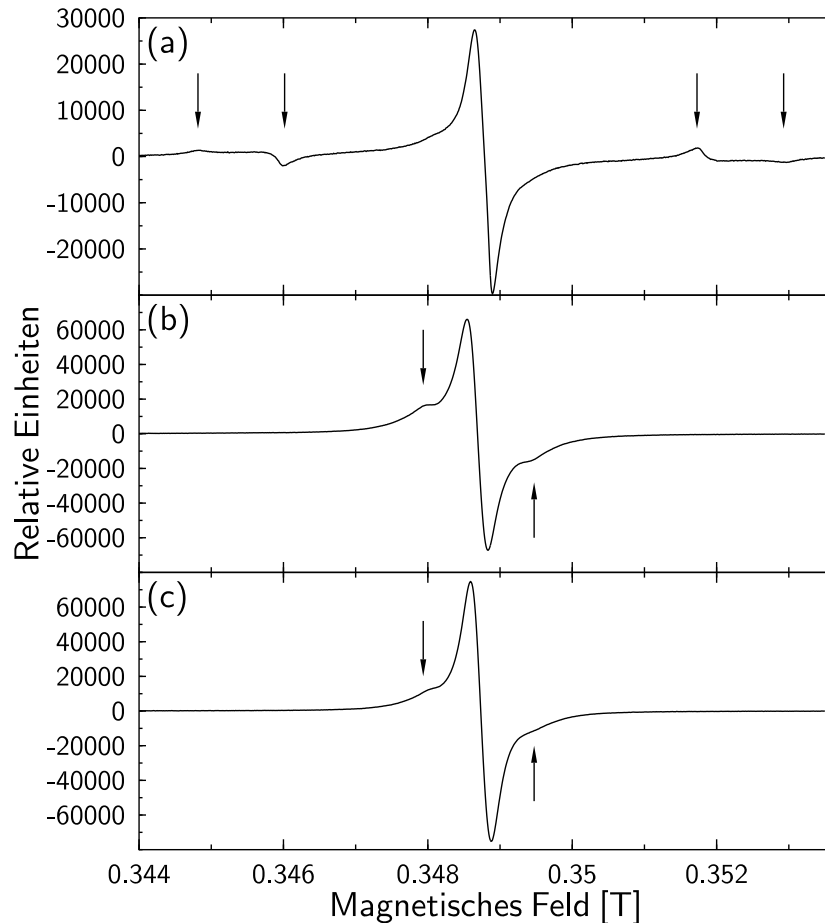


Abbildung 9.2.: Vergleich der Spektren präsolarer Diamanten des Meteoriten Murchison und des Meteoriten Allende mit einem Spektrum von Typ Ib Industriediamanten. Abbildung (a) zeigt das Spektrum von 14,99 mg Typ Ib Industriediamanten mit einem Stickstoffgehalt von 100 ppm. Die Abbildung (b) zeigt das EPR-Spektrum von 13,04 mg präsolaren Diamanten mit einem Stickstoffgehalt von 8000 ppm und Spektrum (c) stammt von 10,30 mg präsolaren Diamanten des Meteoriten Allende mit einem Stickstoffgehalt von 3000 ppm. Die Typ-Ib-Diamanten in Spektrum (a) zeigen die mit Pfeilen gekennzeichneten charakteristischen Banden des P1-Defektes. Die EPR Spektren (b) und (c) der präsolaren Diamanten zeigen trotz ihres erheblich höheren Stickstoffgehaltes diese Absorptionsbanden nicht. Stattdessen weisen sie die ebenfalls mit Pfeilen gekennzeichneten Banden des H1-Defekts auf.

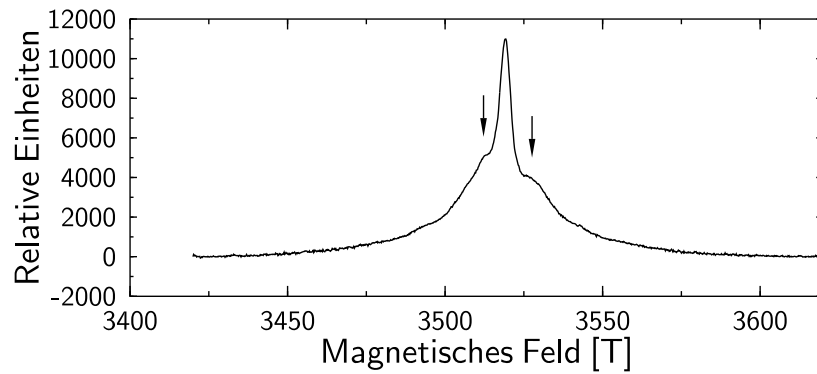


Abbildung 9.3.: Bei 15 K (-258°C) gemessenes echo-detektiertes EPR-Spektrum von Diamanten des Meteoriten Murchison. Die Abbildung zeigt das nichtabgeleitete Spektrum. Die beiden vom Wasserstoff verursachten Seitenbanden (Pfeile) sind deutlich zu erkennen.

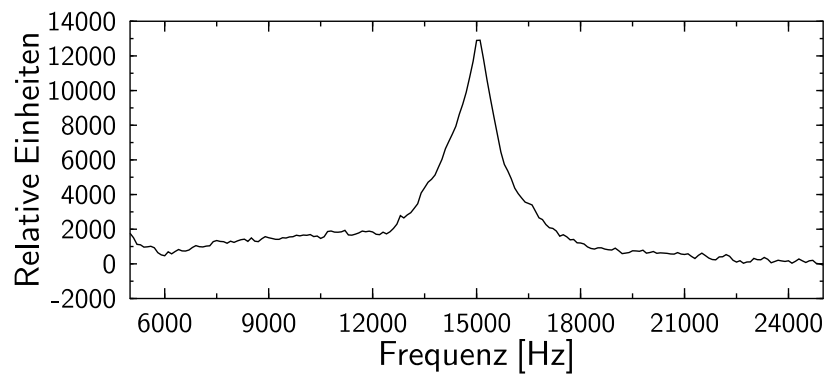


Abbildung 9.4.: ENDOR-Spektrum von Diamanten aus dem Meteoriten Murchison. Bei einer Magnetfeldstärke von 0,3519 T verursachen die Protonen in der Diamantprobe eine Resonanzabsorption bei 14,983 MHz.

Tabelle 9.1.: Kern-Zeeman-Frequenzen verschiedener Atomkerne bei einem Magnetfeld von 0,3500 T.

Atomkern	Frequenz [MHz]
^1H	14,90218
^2H	2,287575
^{13}C	3,74795
^{14}N	1,077201
^{15}N	1,511052
^{19}F	14,02721
^{35}Cl	1,461795
^{37}Cl	1,216790

Die Frequenz, bei der eine Resonanz beobachtet wird, ist charakteristisch für den am Defekt beteiligten Atomkern. Im Fall des Wasserstoffatomkerns tritt die Resonanz bei einem magnetischen Feld von 0,3500 T bei der Kern-Zeeman-Frequenz von 14,90218 MHz auf (*Weil et al.* 1994). Aus der Abbildung 9.4 kann man einen Wert von 14,983 MHz für die Kern-Zeeman-Frequenz des EPR-Defekts der präsolaren Diamanten ablesen. Das angelegte Magnetfeld hatte eine Stärke von 0,3519 T. Normiert man diese Messung auf 0,3500 T, liegt der Absorptionspeak in Abb. 9.4 genau bei einer Frequenz von 14,902103 MHz.

Da die gemessene Kern-Zeeman-Frequenz des H1-Defektes in den Murchison-Diamanten sehr gut mit der Kern-Zeeman-Frequenz des Wasserstoffatomkerns aus der Literatur übereinstimmt, folgt, daß der für die „Schultern“ in den EPR-Spektren präsolarer Diamanten verantwortliche Defekt aus einem Wasserstoffatomkern besteht. Zum Vergleich werden in Tabelle 9.1 die Kern-Zeeman-Frequenzen des Wasserstoffkerns und anderer möglicherweise in der Diamantprobe vorhandenen Atomkerne bei einem angenommenen Magnetfeld von 0,3500 T aufgelistet.

9.4. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

In den EPR-Spektren von Diamanten der Meteorite Murchison und Allende sind keine von vereinzelt Stickstoffatomen verursachten Absorptionsbanden nachzuweisen. Diese Beobachtung scheint im Widerspruch zu stehen zu der aus der Analyse der Infrarotspektren in Kapitel 7 und 8 gewonnenen Erkenntnis, daß es sich bei den präsolaren Diamanten höchstwahrscheinlich um Typ-Ib-Diamanten handelt. Neuere Untersuchungen an CVD-Diamanten (CVD = Chemical Vapor Deposition) zeigen jedoch, daß nicht alle stickstoffhaltigen CVD-Diamanten den P1-Defekt zeigen (*Graeff et al.* 1996; *Rohrer et al.* 1996; *Zhou et al.* 1996), selbst wenn ein großer Teil ihres Stickstoffes in Form vereinzelter Stickstoffatome vorliegt (*Rohrer et al.* 1996). Die Abwesenheit des P1-Defektes wird durch eine Kompensation des ungepaarten Elektrons durch einen anderen Defekt erklärt, der höchstwahrscheinlich mit dem H1-Defekt identisch ist (*Graeff et al.* 1996; *Zhou et al.* 1996). *Zhou et al.* (1996) beobachteten

außerdem einen Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffgehalt der Diamantprobe und dem Verschwinden des P1-Defektzentrums. Die Resonanzabsorption des P1-Defektes verschwand bei Diamantproben mit mehr als 0,1 at% Wasserstoff. Es scheint, daß sich der P1- und der H1-Defekt gegenseitig aufheben, wenn die Defektzentren dicht genug beieinander liegen. Eine Verringerung der Entfernung zwischen den Defekten kann durch eine erhöhte Defektzentrendichte erreicht werden, in dem zum Beispiel die Zahl der H1-Zentren erhöht wird, oder aber durch eine sehr kleine Kristallgröße. Bei einem durchschnittlichen Durchmesser der präsolaren Diamanten von 2 nm können die Defekte nicht weiter als 2 nm voneinander entfernt sein. Die EPR-Spektren der präsolaren Diamanten in den Abbildungen 9.2b und c zeigen damit höchstwahrscheinlich nur den Überschuß an H1-Zentren, der nach der gegenseitigen Auslöschung der P1- und der H1-Defekte übriggeblieben ist.

Aus der Anwesenheit des H1-Defektes in den EPR-Spektren präsolarer Diamanten kann man daher schließen, daß die Diamanten relativ wasserstoffreich sind; sie enthalten jedenfalls mehr Wasserstoff als Stickstoff. Diese Annahme wird durch massenspektroskopische Untersuchungen des Wasserstoffgehaltes präsolarer Diamanten von *Virag et al.* (1989) bestätigt. *Virag et al.* (1989) beobachteten Wasserstoffgehalte zwischen 10 und 40 at% in Diamantproben der Meteorite Allende und Murray. Das ist mehr als genug, um die beobachteten H1-Defekte zu erzeugen, selbst wenn der größte Teil des Wasserstoffes irdischer Herkunft ist und erst durch den chemischen Isolationsprozeß der Diamanten in die Proben gelangte (*Virag et al.* 1989). Ein Teil des von *Virag et al.* (1989) gemessenen Wasserstoffes in den Diamantproben von Allende und Murray ist mit Deuterium angereichert. Laut *Tielens* (1997) weist eine solche Deuteriumanreicherung auf eine mögliche interstellare Herkunft des Wasserstoffes hin. Unter den Bedingungen, wie sie im interstellaren Medium vorherrschen (niedrige Temperatur, starke Strahlung), kann es zu einer Anreicherung der dort vorhandenen Substanzen mit Deuterium kommen (*Tielens* 1997). Wann das Deuterium in die Diamanten gekommen ist, ob schon bei der Bildung derselben oder erst hinterher, ist bisher ungeklärt. Eine Anreicherung der Diamanten mit Deuterium schon bei ihrer Entstehung würde allerdings mit dem Modell einer Diamantsynthese aus dem Auswurfmaterial eines Sterns in Konflikt stehen. Sterne zerstören Deuterium, daher sind Substanzen stellaren Ursprungs arm an Deuterium.

Die unangesättigten Kohlenstoffatome des H1-Defektes treten entweder an Kristallbaufehlern oder an der Diamantoberfläche auf. Daß es sich bei dem H1-Defekt jedoch nicht nur um einen reinen Oberflächendefekt handelt, zeigt eine Studie von *Talbot-Posonby et al.* (1998). Bei einer Erwärmung von wasserstoffhaltigen CVD-Diamanten im Vakuum zeigt sich, daß bei einer Temperatur von 1500 K erste Veränderungen des vom H1-Defekt verursachten Resonanzabsorptionspeaks auftreten. Bei einer Erwärmung der Proben auf 1700 K nimmt die Intensität der Resonanzabsorptionspeaks ab, das heißt, ein Teil der H1-Defekte wird zerstört. An die Diamantoberfläche eines Diamanten gebundener Wasserstoff geht jedoch schon bei einer Erwärmung des Diamanten auf 1200-1300 K (950-1000°C) verloren (*Evans* 1997a). Daher kann es sich bei dem Wasserstoff in den H1-Defekten nicht nur um an der Diamantoberfläche absorbierten Wasserstoff handeln (*Talbot-Posonby et al.* 1998).

10. Beobachtung der präsolaren Diamanten im chemisch unbehandelten Meteoriten

10.1. Ziele der Untersuchung

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, mit Hilfe eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops die präsolaren Diamanten direkt im unbehandelten meteoritischen Material zu beobachten. Es sollte festgestellt werden, ob die Diamanten bevorzugt in einer bestimmten Phase des Meteoriten eingebaut werden und ob sie sich von den aus dem meteoritischen Material isolierten Diamanten unterscheiden.

10.2. Meßgerät und Probenaufbereitung

Für die Untersuchung der präsolaren Diamanten wurde das Hochspannungs-Transmissionselektronenmikroskop (Jeol ARM 1250) des Max-Planck-Institutes für Metallforschung in Stuttgart verwendet. Das Gerät hat eine Punktauflösung von 0,12 nm bei einer Energie des Elektronenstrahls von 1,25 MeV.

Um das Verhalten der präsolaren Diamanten bei Erwärmung in Vakuum zu beobachten, wurde ein beheizbarer Probenhalter verwendet, mit dem Proben innerhalb des Elektronenmikroskops bis auf 900°C erwärmt werden konnten.

Für die Messungen wurden die pulverförmigen meteoritischen Proben mit Ethanol aufgeschwemmt und auf ein mit einem Holey-Carbon-Film beschichtetes Kupfernetzchen aufgetropft.

10.3. Untersuchung eines unbehandelten Meteoriten

Um einen Eindruck vom Erscheinungsbild der präsolaren Diamanten unter dem Elektronenmikroskop zu bekommen, wurde zuerst eine Probe von chemisch aus dem Meteoriten Murchison isolierten präsolaren Diamanten untersucht. Anschließend wurden chemisch unbehandelte Proben der Meteoriten Allende und Murchison auf die Anwesenheit von präsolaren Diamanten überprüft. Die Identifikation der mit dem Elektronenmikroskop entdeckten Kristalle als Diamanten basiert auf folgenden Kriterien: a) Die Kristalle zeigen den gleichen Abstand der

Gitterebenen, wie er bei den (111)- oder (022)-Ebenen des Diamantgitters beobachtet wird, b) Die Größe und die Form der Kristalle zeigen das gleiche Erscheinungsbild wie die chemisch aus dem meteoritischen Material isolierten präsolaren Diamanten, c) Die Kristalle zeigen die gleiche Resistenz gegenüber den Auswirkungen des hochenergetischen Elektronenstrahls wie Diamant. Außerdem konnten in einigen Fällen mit dem Elektronenmikroskop EEL-Spektren (EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy) des Kristalls mit seiner Umgebung gemessen werden, die das Kernverlustspektrum von Kohlenstoff zeigten.

Die Untersuchung der chemisch unbehandelten Meteoritenproben ergab, daß die präsolaren Diamanten in Form von einzelnen Kristallen oder auch von Kristallzwillingen auftreten. Eine Statistik über das Verhältnis von Einkristallen zu Kristallzwillingen und über die bevorzugten Orientierungen der Zwillings Ebenen in den präsolaren Diamanten wurde von *Daulton et al.* (1996) veröffentlicht. Eine Analyse dieser Daten zeigte, daß der größte Teil der präsolaren Diamanten unter isotropen Bildungsbedingungen entstanden ist (*Daulton et al.* 1996).

Die Diamanten scheinen in Gruppen von einzelnen Kristallen aufzutreten, die jeweils nur wenige Nanometer voneinander entfernt sind. Eine Berechnung der statistischen Verteilung der präsolaren Diamanten im Meteoriten Murchison ergab jedoch, daß bei einem angenommenen Korndurchmesser der Diamanten von 1-3 nm und einem Anteil der Diamanten am meteoritischen Gesamtmaterial von 0,04 Gew.% die einzelnen Diamantkörner im Schnitt nur 13-40 nm voneinander entfernt sind (zur Berechnung selbst siehe Anhang B.4). Nimmt man an, daß die präsolaren Diamanten vor allem in der Matrix der kohligen Chondrite vorkommen (Xe-HL-haltige Diamanten sind in der Matrix angereichert; *Anders und Zinner* (1993)) verringern sich die mittleren Abstände zwischen den Diamanten erneut. Daher kann aus den bisherigen Beobachtungen nicht auf ein gehäuftes Auftreten der präsolaren Diamanten im chemisch unbehandeltem Meteoritenmaterial geschlossen werden.

Die präsolaren Diamanten wurden sowohl in kohlenstoffreicher als auch in silikatischer Umgebung beobachtet (siehe Abbildung 10.1), allerdings sind sie häufiger in kohlenstoffreicher als in silikatischer Umgebung zu sehen. Dabei kann es sich jedoch um eine beobachtungsbedingte Verzerrung der wahren Häufigkeiten handeln. Die Diamanten sind in der oft ähnlich aussehenden kristallinen Umgebung silikatischer Minerale schwerer zu identifizieren als in der eher amorphen kohlenstoffreichen Umgebung. Schließlich konnte noch festgestellt werden, daß die Diamanten häufig an Übergängen im meteoritischen Material auftreten, zum Beispiel zwischen zwei unterschiedlich orientierten Körnern oder zwischen kristallinem und amorphem Material.

Die relativ gleichmäßige Verteilung der Diamanten über den gesamten Meteoriten und das gehäufte Auftreten der Diamanten in der Nähe von Korngrenzen weisen darauf hin, daß die Diamanten schon vor der Entstehung des restlichen Meteoritenmaterials existierten und bei der Bildung des Meteoriten mit dem Meteoritenmaterial vermischt wurden. Das ist neben dem Nachweis einer extrasolaren Edelgasphase in den Diamanten ein weiterer Hinweis auf die präsolare Herkunft der Diamanten.

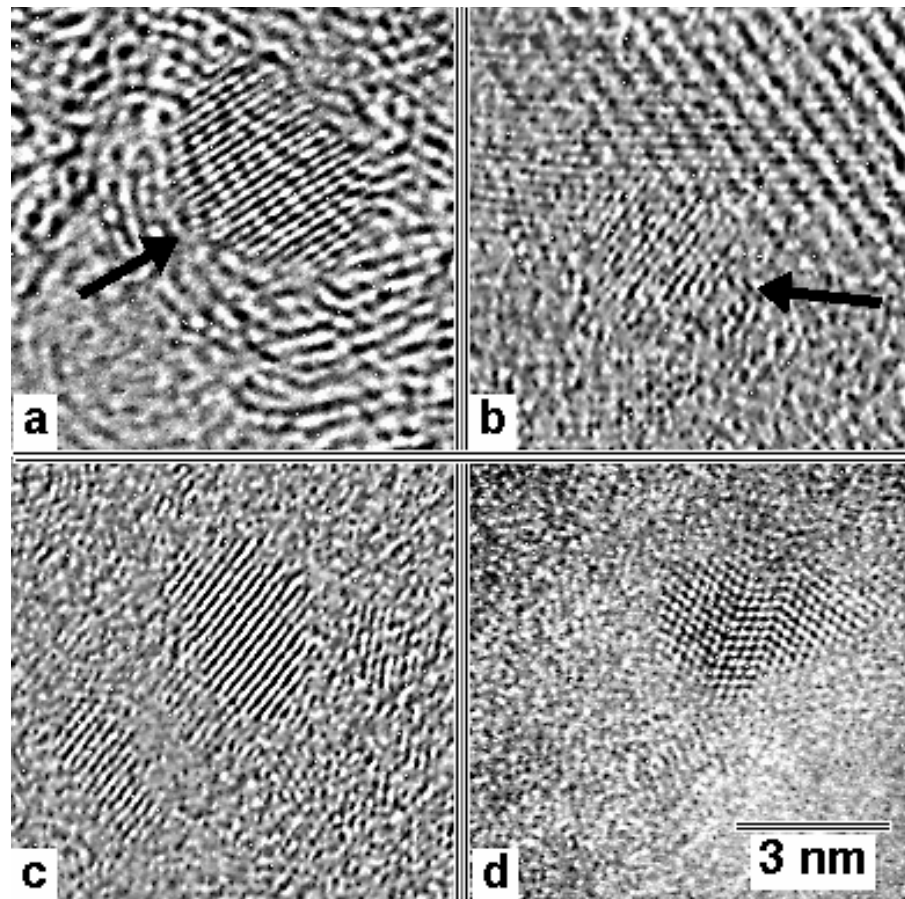


Abbildung 10.1.: HRTEM-Aufnahmen von präsolaren Diamanten im unbehandelten Meteoriten Allende in a) kohlenstoffreicher Umgebung und b) kristalliner Umgebung. Zum Vergleich zeigen die Bilder c) und d) aus dem Meteoriten Murchison extrahierte Diamanten. Der Maßstab in Bild d) gilt für alle vier Aufnahmen.

11. Heizversuche

11.1. Im Hochtemperaturmassenspektrometer

11.1.1. Ziele der Untersuchung

Der erste Heizversuch wurde unter der Annahme durchgeführt, daß durch die Erwärmung präsolarer Diamanten auf 900°C im Vakuum nur deren Oberfläche zerstört wird (*Huss und Lewis* 1994a). Ziel dieser Maßnahme war, die vom Teflon stammenden CF₂-Gruppen in der Probe und nach Möglichkeit auch die funktionellen Sauerstoffgruppen von der Oberfläche der Diamanten zu entfernen, um die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich beobachten zu können.

11.1.2. Meßgerät und Probenaufbereitung

Eine Probe von präsolaren, aus dem Meteoriten Murchison isolierten Diamanten wurde mit Hilfe eines Hochtemperaturmassenspektrometers (auch EGA = Evolved Gas Analysis genannt) untersucht. Zuerst wurde eine Leermessung durchgeführt, um den Untergrund der Messungen zu bestimmen. Dann wurden 2 mg präsolare Diamanten in einen Korundtiegel eingewogen und im Vakuum langsam auf 900°C erwärmt. Die dabei freiwerdenden Gase wurden mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers QMA 125 der Firma Balzers erfaßt.

11.1.3. Ergebnis der Analyse

Die Untersuchung ergab, daß beginnend bei ~300°C größere Mengen verschiedener Gase freigesetzt wurden, vor allem CO, N₂ (Massenzahl 28) und in geringerem Maße auch CO₂ (Massenzahl 44). Bei einer Temperatur von ~500°C erreichte die Menge der freigesetzten Gase ein Maximum. Bei dieser Temperatur konnten auch kleine Mengen von CF (Massenzahl 31) und Spuren von CF₂ (Massenzahl 50) in der Gasphase beobachtet werden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nahm die Gasfreisetzung kontinuierlich ab, bei einer Temperatur von ~800°C wurde mit Ausnahme von Wasserstoff kaum noch Gas freigesetzt. Im Gegensatz zu den anderen freigesetzten Gasen begann die Wasserstofffreisetzung erst bei einer Temperatur von ~700°C und erreichte ein Maximum am Ende des Meßbereichs bei ~900°C.

Das Ziel dieser Maßnahme, die Entfernung von fluor- und sauerstoffhaltigen Gruppen aus der Probe, wurde zwar erreicht, allerdings hatte sich durch die EGA-Messung die vorher braune Diamantprobe schwarz verfärbt. Eine Untersuchung der Probe mit Hilfe eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops zeigte, daß sich ein großer Teil der Diamanten in

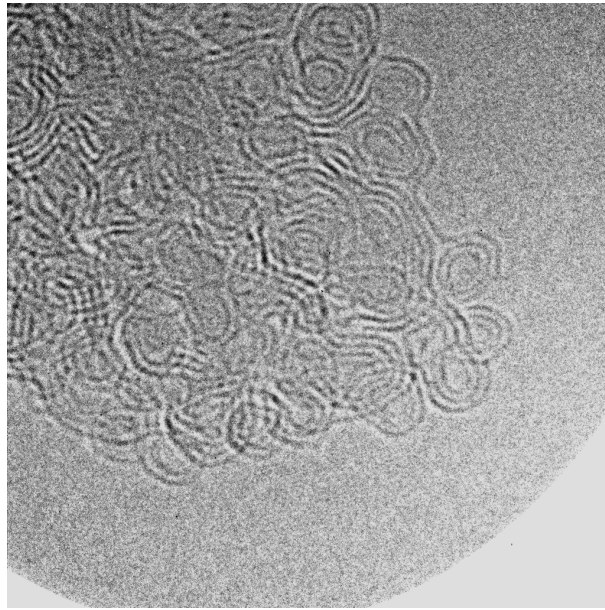


Abbildung 11.1.: HRTEM-Aufnahme von präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison nach einer Erwärmung im Hochtemperaturmassenspektrometer auf 900°C. Die Abbildung zeigt, daß sich ein erheblicher Teil der Diamanten aufgrund der Erwärmung in Kohlenstoffzwiebeln umwandelte.

Kohlenstoffzwiebeln umgewandelt hatte (siehe Abb. 11.1). Es wurden jedoch nicht alle Diamanten bei der Erwärmung auf 900°C zerstört. Die am Beginn dieses Abschnitts erwähnte Annahme, daß bei einer Erwärmung der präsolaren Diamanten bis 900°C nur die Diamantoberflächen angegriffen werden, erwies sich jedoch als falsch. Die präsolaren Diamanten sind aufgrund ihrer geringen Größe und der Sauerstoffgruppen an ihrer Oberfläche erheblich weniger wärmeresistent als zum Beispiel irdische Diamanten mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern, die in chemisch inerte Atmosphäre erst bei Temperaturen von etwas über 1500°C zerstört werden (*Field 1997*). Im nächsten Abschnitt soll dieses Verhalten der präsolaren Diamanten näher untersucht werden.

11.2. Im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop

11.2.1. Ziele der Untersuchung

Das Ziel dieser Untersuchungen war, die Umwandlung von präsolaren Diamanten in Kohlenstoffzwiebeln durch Erwärmung einer präsolaren Diamantprobe im Vakuum, wie sie im vorherigen Abschnitt beobachtet wurde, genauer zu untersuchen. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob es zwischen der Freisetzung der verschiedenen Edelgasphasen präsolarer Diamanten bei unterschiedlichen Temperaturen (siehe dazu Abschnitt 4.1) und der Wärme-

beständigkeit der präsolaren Diamanten einen Zusammenhang gibt. Auf diesem Wege könnte festgestellt werden, ob es sich bei den präsolaren Diamanten um eine homogene Probe handelt oder ob sich die Diamanten anhand ihrer Wärmebeständigkeit und der Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Edelgase in verschiedene Untergruppen unterteilen lassen. Eine solche Unterteilung könnte ein Hinweis darauf sein, daß die präsolaren Diamanten unter verschiedenen Bildungsbedingungen in unterschiedlichen astronomischen Objekten entstanden sind.

11.2.2. Meßgerät und Probenaufbereitung

Für diese Untersuchung der präsolaren Diamanten wurde erneut das Hochspannungs-Transmissionselektronenmikroskop (Jeol ARM 1250) mit einer Punktauflösung von 0,12 nm bei einer Energie des Elektronenstrahls von 1,25 MeV des Max-Planck-Institutes für Metallforschung in Stuttgart verwendet. Die pulverförmigen meteoritischen Proben wurden mit Ethanol aufgeschwemmt und auf ein mit einem Holey-Carbon-Film beschichtetes Kupfernetzchen aufgetropft.

Um das Verhalten der präsolaren Diamanten bei Erwärmung in Vakuum zu beobachten, wurde ein beheizbarer Probenhalter verwendet, mit dem Proben innerhalb des Elektronenmikroskops bis auf 900°C erwärmt werden konnten.

11.2.3. In-situ-Beobachtung der präsolaren Diamanten

Eine aus dem Meteoriten Murchison isolierte Diamantprobe wurde unter dem hochauflösenden Elektronenmikroskop schrittweise auf 750°C erwärmt. Die Probe wurde erst in einem Schritt auf 300°C erwärmt, dann wurde die Temperatur in 100°C-Schritten auf 700°C erhöht und schließlich in einem letzten Schritt auf 750°C. Bis zu der Erwärmung der Probe auf 500°C konnte keine Veränderung der Diamanten beobachtet werden (siehe Abb. 11.2a). Nach der Erwärmung der Diamanten von 500 auf 600°C nahm die Zahl der beobachteten Diamanten stark ab, stattdessen treten verstärkt Kohlenstoffzwiebeln in Erscheinung (siehe Abb. 11.2b), wie sie auch in Abschnitt 11.1 nach der Erwärmung präsolarer Diamanten auf 900°C beobachtet wurden. Ein erheblicher Teil der präsolaren Diamanten wandelte sich in Kohlenstoffzwiebeln um. Der gleiche Vorgang wurde auch von *Kuznetsov et al.* (1994b) nach der Erwärmung von nanometergroßen Explosionsdiamanten im Vakuum auf 1500°C beobachtet.

Die Umwandlung eines großen Teils der Diamanten in Kohlenstoffzwiebeln bei einer Temperatur zwischen 500 und 600°C fällt in etwa zusammen mit dem Maximum der Gasfreigabe der EGA-Messungen bei ~500 °C (siehe Abschnitt 11.1). Außerdem zeigt die mit P3 bezeichnete Edelgasphase präsolarer Diamanten in diesem Temperaturbereich ebenfalls ein Maximum der Gasfreisetzung (*Zadnik und Ott* 1998). Es scheint, daß die Freisetzung der mit P3 bezeichneten Edelgasphase präsolarer Diamanten im Zusammenhang mit der Umwandlung präsolarer Diamanten in Kohlenstoffzwiebeln steht. Um festzustellen, ob bei der Erwärmung der präsolaren Diamanten auf 600°C im Vakuum bevorzugt edelgasfreie oder edelgashaltige präsolare Diamanten zerstört werden und ob sich insbesondere die Xe-HL-haltigen Diamanten durch eine Erwärmung der Probe anreichern lassen, wurde ein weiterer Heizversuch mit Hilfe eines Edelgasmassenspektrometers durchgeführt.

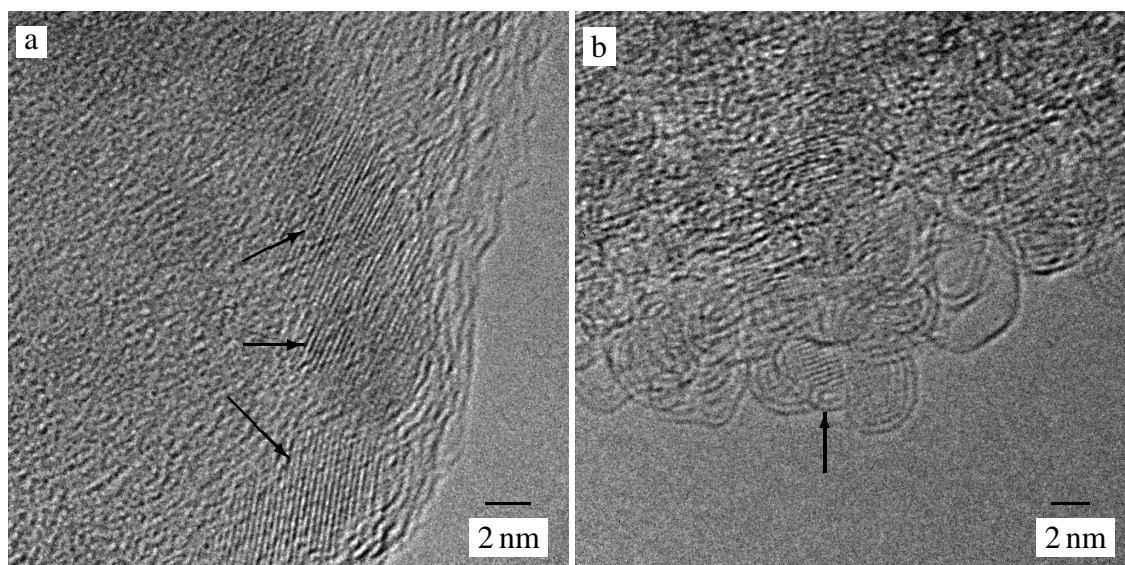


Abbildung 11.2.: HRTEM-Aufnahme von präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison nach einer Erwärmung im Hochtemperaturmassenspektrometer auf (a) 300 und (b) 750°C. Abb. (a) zeigt mehrere (mit Pfeilen gekennzeichnete) Diamanten in einer amorphen Kohlenstoffmatrix. In Abb. (b) ist zwischen den aus den Diamanten entstandenen Kohlenstoffzwiebeln ein noch nicht vollständig umgewandelter Diamant zu erkennen (siehe Pfeil).

11.3. Im Edelgasmassenspektrometer

Eine Probe der aus dem Meteoriten Murchison isolierten präsolaren Diamanten mit einem Gewicht von 3,06 mg wurde im Edelgasmassenspektrometer im Vakuum (10^{-7} Pa) auf 900°C erwärmt. Das dabei freigesetzte Xenon entsprach in seiner isotopischen Zusammensetzung und Menge den schon vorher für den Meteoriten Murchison gemessenen Werten für die Edelgasphase P3 (siehe *Lewis* (1994) und Tab. 11.1). Anschließend wurde die Probe aus dem Spektrometer entfernt, sie hatte sich schwarz verfärbt und knapp ein Drittel ($\sim 0,8$ mg) ihres Gewichtes verloren. Dann wurde die Probe mehrmals mit heißer Perchlorsäure behandelt, bis alle Kohlenstoffverbindungen - außer den Diamanten - gelöst waren und die Probe wieder eine helle Farbtönung aufwies. Die Behandlung mit Perchlorsäure diente insbesondere dazu, die bei der Umwandlung der Diamanten entstandenen Kohlenstoffzwiebeln zu entfernen, da nicht ausgeschlossen werden konnte, daß diese aufgrund ihrer konzentrischen Struktur trotz der Phasenumwandlung noch Edelgase enthielten. Bei dieser Behandlung verlor die Probe $\sim 0,5$ mg Gewicht.

Anschließend wurde ein Teil der Probe ($\sim 0,168$ mg) wieder im Edelgasmassenspektrometer, diesmal allerdings unter Sauerstoffzufuhr, erwärmt. Der Sauerstoff stammte von ebenfalls im Spektrometer vorhandenen Kupferoxid CuO, das bei Erwärmung Sauerstoff abgab. Das bei der Verbrennung der präsolaren Diamanten freigesetzte Xenon entspricht in seiner isotopischen Zusammensetzung und Menge den von *Lewis* (1994) gemessenen Werten für präsolare Diamanten des Meteoriten Murchison, die bei Temperaturen über 1000°C pyrolysiert wurden. Die Tabelle 11.2 zeigt einen Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit an präsolaren Diamanten

Tabelle 11.1.: Isotopische Zusammensetzung und Menge des Xenons in präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison. Die Abkürzung NTP steht für Normaltemperatur (20°C) und Druck (1013 hPa). Die Probe wurde zuerst pyrolysiert, dann mit Perchlorsäure behandelt und anschließend unter Sauerstoffzufuhr verbrannt.

Erwärmung im Vakuum (Pyrolyse)			
Temperatur [°C]	freigesetztes Xe¹³² [cm ³ NTP/mg]	Isotopenverhältnis	
		Xe¹²⁴/Xe¹³²	Xe¹³⁶/Xe¹³²
400	0,63007 · 10 ⁻¹⁰	0,004577	0,310371
500	1,10032 · 10 ⁻¹⁰	0,004554	0,312032
600	0,68791 · 10 ⁻¹⁰	0,004585	0,316358
800	0,34379 · 10 ⁻¹⁰	0,004998	0,347642
900	0,06569 · 10 ⁻¹⁰	0,006026	0,458389
gesamt:	2,82778 · 10 ⁻¹⁰		
Erwärmung unter Sauerstoffzufuhr (Verbrennung)			
Temperatur [°C]	freigesetztes Xe¹³² [cm ³ NTP/mg]	Isotopenverhältnis	
		Xe¹²⁴/Xe¹³²	Xe¹³⁶/Xe¹³²
400	0,02917 · 10 ⁻¹⁰	0,007047	0,568486
500	0,09048 · 10 ⁻¹⁰	0,006683	0,552846
600	1,32142 · 10 ⁻¹⁰	0,007567	0,620946
700	0,52440 · 10 ⁻¹⁰	0,007535	0,617225
gesamt:	1,96547 · 10 ⁻¹⁰		

gemessenen Edelgasdaten mit Werten aus der Arbeit von *Lewis* (1994).

Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Diamantprobe mit den von *Lewis* (1994) gemessenen Werten zeigt, daß es nicht möglich war, die Xe-HL-haltigen Diamanten durch die Erwärmung der Probe im Vakuum auf 900°C und eine anschließende Perchlorsäurebehandlung anzureichern. Daraus folgt, daß bei der Erwärmung der Diamantprobe auf 900°C Xe-HL-haltige und edelgasfreie Diamanten gleichermaßen zerstört wurden. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den von *Huss und Lewis* (1994b) und *Huss und Lewis* (1995) durchgeführten Untersuchungen der Edelgasgehalte präsolarer Diamanten aus Meteoriten mit unterschiedlichen Metamorphosegraden. *Huss und Lewis* (1994b) beobachteten, daß mit steigendem Metamorphosegrad eines Meteoriten zwar die Gesamtmenge der aus ihm isolierten präsolaren Diamanten abnahm, diese aber im Verhältnis mehr Xe-HL enthalten als Diamanten aus einem Meteoriten, der kaum metamorphe Veränderungen zeigt. Da bei der Metamorphose eines Meteoriten jedoch nicht nur eine erhöhte Temperatur, sondern auch ein erhöhter Druck und verschiedene chemische Reaktionen der einzelnen Minerale mit ihrer Umgebung eine Rolle spielen, ist es nicht möglich, diesen Widerspruch anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen aufzuklären.

Tabelle 11.2.: Vergleich des Xe^{132} -Gehaltes von Diamanten des Meteoriten Murchison, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, mit vier verschiedenen von *Lewis* (1994) gemessenen präsolaren Diamantproben des Meteoriten Murchison. Die Abkürzung NTP steht für Normaltemperatur (20°C) und Druck (1013 hPa).

	Edelgasphase P3		Edelgasphasen Xe-HL & P6	
	Lewis (1994)	Diese Arbeit	Lewis (1994)	Diese Arbeit
Meßmethode	Pyrolyse	Pyrolyse	Pyrolyse	Verbrennung
Temperatur [°C]	≤ 1000	≤ 900	> 1000	> 400
Xe^{132}-Gehalt [cm ³ NTP/g]	$27,03 \cdot 10^{-8}$	$28,28 \cdot 10^{-8}$	$18,57 \cdot 10^{-8}$	$19,66 \cdot 10^{-8}$
	$31,06 \cdot 10^{-8}$		$21,14 \cdot 10^{-8}$	
	$31,66 \cdot 10^{-8}$		$21,21 \cdot 10^{-8}$	
	$42,19 \cdot 10^{-8}$		$25,44 \cdot 10^{-8}$	

11.4. Ergebnis

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Heizversuche zeigen, daß die aus dem Meteoriten Murchison isolierten präsolaren Diamanten seit ihrer Entstehung keinen höheren Temperaturen als 500°C ausgesetzt waren.

Die Umwandlung eines Großteils der präsolaren Diamanten bei einer Temperatur von 600°C fällt zusammen mit einem Maximum der Gasfreigaben sowohl von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen (siehe EGA-Messungen in Abschnitt 11.1) als auch von der mit P3 bezeichneten Edelgasphase (*Zadnik und Ott* 1998). Da die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit großer Sicherheit von der oxidierten Oberfläche der Diamanten stammen, könnte es sein, daß, wie schon *Huss und Lewis* (1994a) vermuteten, auch die P3-Edelgasphase präsolare Diamanten ihren Ursprung nahe der Oberfläche präsolare Diamanten hat. Eine andere Möglichkeit wäre, daß die P3-haltigen Diamanten empfindlicher auf eine Erwärmung der Probe reagieren als alle anderen Diamanten und sich bei einer Erwärmung auf 900°C nicht nur in Kohlenstoffzwiebeln umwandeln, sondern vollständig zerstört werden, wobei alle in ihnen enthaltenen Edelgase freigesetzt werden.

Da es nicht möglich war, Xe-HL-haltige präsolare Diamanten durch eine Erwärmung der Proben auf 900°C anzureichern, folgt, daß diese trotz der Tatsache, daß die mit Xe-HL bezeichnete Edelgasphase erst bei Temperaturen über 1000°C freigesetzt wird, genauso empfindlich auf die Erwärmung der Probe reagieren wie edelgasfreie Diamanten. Da es außerdem durch die Umwandlung von präsolaren Diamanten in Kohlenstoffzwiebeln zu keinem meßbaren Verlust an Xe-HL in den Diamantproben kam, folgt zusätzlich, daß die Xe-HL-Edelgasphase bei der Umwandlung der Diamanten in Kohlenstoffzwiebeln nicht freigesetzt wird. Diese Edelgasphase scheint ihren Ursprung eher im Kern der Diamanten zu haben, was von *Huss und Lewis* (1994a) aufgrund der von ihnen durchgeführten Edelgasanalysen eben-

falls schon vermutet wurde. Wie schon erwähnt, steht diese Beobachtung im Widerspruch zu den Untersuchungen von *Huss und Lewis* (1994b) und *Huss und Lewis* (1995), welche eine Anreicherung der Edelgasphase Xe-HL in präsolaren Diamanten beobachteten, die aus stark metamorph veränderten Meteoriten isoliert wurden. Zur Klärung dieses Widerspruchs wäre es wichtig, das Verhalten von nanometergroßen Diamanten unter erhöhten Temperaturen, Drücken und in verschiedenen chemischen Umgebungen genauer zu untersuchen.

Zusammengefaßt kann man aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Heizversuche sagen, daß präsolare Diamanten schon bei relativ niedrigen Temperaturen zerstört werden und sich dabei in Kohlenstoffzwiebeln umwandeln. Die Heizversuche zeigten außerdem, daß sich die Xe-HL-haltigen Diamanten in Bezug auf ihre Wärmebeständigkeit im Vakuum nicht von edelgasfreien Diamanten unterscheiden.

12. Entstehung präsolarer Diamanten

Einige der im Abschnitt 3.3 beschriebenen Herstellungsverfahren von Diamanten können für die Entstehung von präsolaren Diamanten ausgeschlossen werden. So zeigt zum Beispiel die Analyse des Mineralbestandes und der Textur der Meteorite, aus denen die präsolaren Diamanten isoliert wurden, daß präsolare Diamanten im Gegensatz zu den Diamanten in Ureiliten kein Produkt von Impaktereignissen sind. Die für eine Diamantbildung durch ein Impaktereignis notwendigen hohen Drücke und Temperaturen (95-100 GPa, 1300-3000°C; siehe Abschnitt 3.3.1) führen zu einer Zertrümmerung und teilweisen Aufschmelzung des Meteoritenmaterials. Außerdem werden bei einem solchen Impaktereignis neben den Diamanten auch die Hochdruckmodifikationen anderer Minerale erzeugt, wie zum Beispiel Coesit und Stishovit als Hochdruckmodifikationen des Minerals Quarz oder Ringwoodit und Majorit als Hochdruckmodifikationen der Minerale Olivin und Pyroxen. Ein so veränderter Meteorit hat die Schockklasse S6 (*Stöffler et al.* 1991). Die kohligen Chondrite Murchison und Allende, aus denen die in dieser Arbeit untersuchten präsolaren Diamanten isoliert wurden, zeigen keines der Anzeichen für die Einwirkung hoher Drücke oder Temperaturen auf das Meteoritenmaterial. Sie haben nur eine Schockklasse von S1-2 (*Koblitz* 1994-1997). Das heißt, daß die Meteorite durch Impaktereignisse auf maximal 50°C erwärmt wurden und keinen größeren Drücken als 5-10 GPa ausgesetzt waren (*Stöffler et al.* 1991). Sowohl Druck als auch Temperatur waren zu niedrig für die Bildung von Impaktdiamanten.

In präsolaren Diamanten wurden keinerlei Spuren von Metall- oder Salzkatalysatoren gefunden. Daher können alle Entstehungsarten, die auf der Anwesenheit eines Katalysators beruhen, ausgeschlossen werden.

Eine ausführliche Untersuchung der Kristallbaufehler präsolarer Diamanten durch *Daulton et al.* (1996) zeigt, daß der größte Teil der präsolaren Diamanten keine durch einen gerichteten Druck erzeugten Gitterbaufehler zeigt. Diamantkristalle, welche durch eine gerichtete Einwirkung von Druck auf kohlenstoffhaltiges Material entstanden, wie zum Beispiel die auf Seite 11 in Kapitel 3 erwähnten Explosionsdiamanten, zeigen häufig mehrere parallel zueinander angeordnete Zwillings Ebenen. Dieser Kristallbaufehler wurde bei präsolaren Diamanten nur sehr selten beobachtet, weshalb *Daulton et al.* (1996) zu dem Schluß kamen, daß präsolare Diamanten höchstwahrscheinlich unter isotropen Bildungsbedingungen entstanden sind. Die präsolaren Diamanten ähneln in Form und Verteilung ihrer Gitterbaufehler den ebenfalls von *Daulton et al.* (1996) untersuchten durch homogene Nukleation entstandenen Diamanten. Bei der homogenen Nukleation handelt es sich um eine Methode, mit der Diamanten unter isotropen Bildungsbedingungen hergestellt werden können.

Somit lassen sich alle Verfahren, bei denen Diamanten unter anisotropen Bedingungen erzeugt werden, wie zum Beispiel die Bildung von Diamant durch die Einwirkung von Stoßfronten auf kohlenstoffhaltiges Material, als Syntheseverfahren des größten Teils der präsolaren Diamanten ausschließen. Übrig bleiben als mögliche Wege, die zur Entstehung von präsolaren Diamanten führen, die Synthese von Diamant durch Erzeugung von Radikalen aus Kohlenwasserstoffen in der Gasphase (siehe Synthese von CVD-Diamanten auf Seite 14 und HN-Diamanten auf Seite 15) oder die Umwandlung von festem Kohlenstoff in Diamant durch die Einwirkung starker Strahlung (siehe Diamantbildung in Kohlenstoffzwiebeln auf Seite 12 und die Entstehung von Carbonados auf Seite 14).

12.1. Folgerungen aus den HRTEM-Messungen

Ob präsolare Diamanten durch die Selbstkompression sogenannter „Kohlenstoffzwiebeln“, wie sie auf Seite 12 in Kapitel 3 beschrieben wird, entstanden, konnte durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht geklärt werden. Schon *Smith und Busek* (1981) und *Jäger* (1997) beobachteten Kohlenstoffzwiebeln in Proben der Meteorite Allende bzw. Murchison. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von chemisch behandelten und unbehandelten Proben der Meteorite Murchison und Allende mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop wurden nur in den auf über 500°C erhitzten Diamantproben größere Mengen von Kohlenstoffzwiebeln gefunden, die sich durch die Umwandlung von präsolaren Diamanten bildeten (siehe Kapitel 11). Vereinzelt Kohlenstoffzwiebeln wurden jedoch auch in chemisch unbehandelten meteoritischen Proben beobachtet

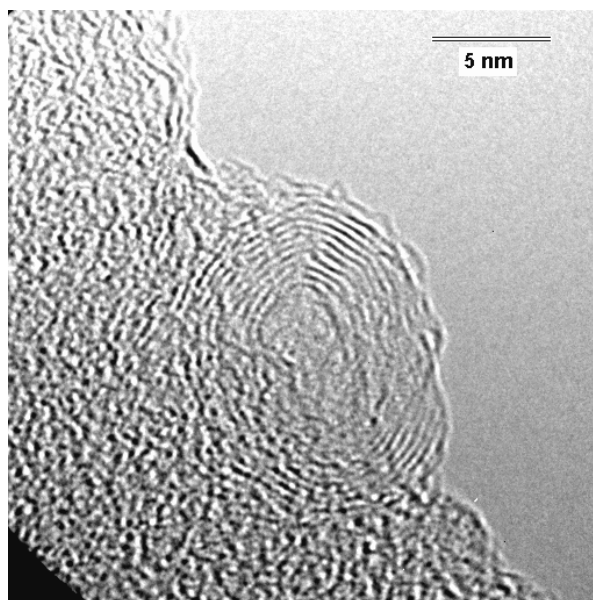


Abbildung 12.1.: Kohlenstoffzwiebel in einer chemisch unbehandelten Probe des Meteoriten Allende.

(siehe Abb. 12.1). Dabei könnte es sich entweder um Kohlenstoffzwiebeln handeln, die sich durch die Einwirkung von Strahlung und Wärme auf das kohlenstoffhaltige Material des Meteoriten gebildet haben (siehe dazu Seite 12 in Kapitel 3), oder es könnte sich bei ihnen um zerstörte Diamanten handeln. Untersuchungen von *Kuznetsov et al.* (1994b) und die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten in-situ-Beobachtungen von präsolaren Diamantproben unter dem hochauflösenden Elektronenmikroskop (siehe Abschnitt 11.2 in Kapitel 10) zeigen, daß nanometergroße Diamanten sich bei einer Erwärmung der Probe in Kohlenstoffzwiebeln umwandeln. Dabei kann es sich jedoch nur um vereinzelte Ereignisse gehandelt haben, da der größte Teil des Meteoritenmaterials keinen höheren Temperaturen als 245°C (Murchison) oder 430°C (Allende) ausgesetzt war (*Fuchs et al.* 1973; *Krot et al.* 1995).

12.2. Folgerungen aus den EPR-Messungen

Die EPR-Messungen an präsolaren Diamanten der Meteorite Allende und Murchison zeigen, daß die Diamanten einen hohen Anteil an Wasserstoff enthalten, welcher den als H1 bezeichneten EPR-Defekt verursacht. Daß der Wasserstoff der präsolaren Diamanten nicht nur an der Oberfläche des Diamanten adsorbiert ist, zeigen die Untersuchungen von *Talbot-Posonby et al.* (1998) über die Hitzebeständigkeit des H1-Defektes und von *Virag et al.* (1989) über den Deuteriumgehalt von präsolaren Diamanten. Da die von vereinzelt Stickstoffatomen in den Diamanten verursachten EPR-Absorptionsbanden des P1-Defektes nicht auftreten und die Absorptionsbanden durch den H1-Defekt recht intensiv sind, folgt daraus, daß die präsolaren Diamanten mehr Wasserstoff als Stickstoff enthalten. Die vom Stickstoff verursachten P1-Defekte und die vom Wasserstoff beeinflussten H1-Defekte löschen sich gegenseitig aus, wenn der Abstand zwischen den verschiedenen Defektzentren zu klein wird ($< 0,3\text{-}0,5\text{ nm}$).

Es bleibt die Frage zu klären, wie der Wasserstoff in die Diamanten gelangt. Bei der Bestrahlung von kohlenstoffhaltigem Material mit Ionen, wie sie zum Beispiel beim radioaktiven Zerfall von Uran freigesetzt werden, wurde eine Verarmung des Materials an Wasserstoff festgestellt. Die Zerstörung von C-H-Bindungen durch die Bestrahlung führte zu einer Freisetzung von Wasserstoff (*Ozima und Tatsumoto* 1997). Das in Abb. 9.1 in Kapitel 9 gezeigte EPR-Spektrum der als Carbonados bezeichneten Diamanten zeigt dementsprechend auch keine durch den H1-Defekt verursachten Absorptionsbanden. Die einzigen Diamanten, bei denen bisher der H1-Defekt ebenfalls beobachtet wurde, sind die CVD-Diamanten (CVD = Chemical Vapor Deposition). Diese Diamanten werden normalerweise in einer sehr wasserstoffreichen Umgebung hergestellt (siehe Abschnitt 3.3.2) und bauen an Gitterdefekten Wasserstoff ein, der dann den H1-Defekt verursacht (*Dischler et al.* 1993; *Jia et al.* 1993).

Das Auftreten des H1-Defektes ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die präsolaren Diamanten durch einen Prozeß entstehen, der dem Entstehungsprozeß der CVD- und insbesondere der HN-Diamanten (HN = Homogene Nukleation) ähnlich ist. Wie aus der Beschreibung der Produktionsverfahren von CVD- und HN-Diamanten im Abschnitt 3.3.2 zu erkennen ist, sind sich diese Verfahren sehr ähnlich. Bei beiden Verfahren wird ein zumeist kohlenwasserstoffhaltiges Gasgemisch erhitzt, bis die Kohlenwasserstoffe dissoziieren und sich Radikale bilden. Die so erzeugten Kohlenwasserstoffradikale sind sehr reaktiv und können neue Kohlenstoffverbindungen, unter anderem auch Diamant, bilden. Im Unterschied zu den HN-

Diamanten scheiden sich jedoch die CVD-Diamanten auf einem Substrat ab. Da bei der Untersuchung präsolarer Diamanten kein Hinweis dafür gefunden wurde, daß diese sich auf einem Substrat oder um einen Kern aus einem anderen Material als Diamant gebildet hätten, beschreibt der Prozeß der homogenen Nukleation von Diamant die Entstehung von präsolaren Diamanten besser als der CVD-Prozeß. Die Eigenschaften der CVD-Diamanten sind jedoch sehr viel besser erforscht als die von HN-Diamanten. Deshalb dienen sie im weiteren häufig als Vergleichsmaterial.

Eine Untersuchung der verschiedensten Herstellungsmethoden von CVD-Diamanten durch *Bachmann et al.* (1991) zeigt, daß sich CVD-Diamanten unabhängig von ihrer genauen Herstellungsmethode nur bei bestimmten Verhältnissen von Kohlenstoff zu Wasserstoff zu Sauerstoff in der Gasphase bilden. Abb. 12.2 zeigt eine vereinfachte Darstellung des von *Bachmann et al.* (1991) veröffentlichten C-H-O-Phasendiagramms für die Herstellung von Diamanten. Die drei Seiten des Dreiecks repräsentieren die Atomfraktionen des Wasserstoffs, Kohlenstoffs oder Sauerstoffs (X_H , X_C , X_O) in der Gasphase von einer der drei Mischreihen C-H, H-O und O-C von 0 bis 1 (0-100%). Der Bereich des Diagramms, in dem die Bedingungen für die Diamantbildung gegeben sind, werden von folgenden Eckwerten begrenzt:

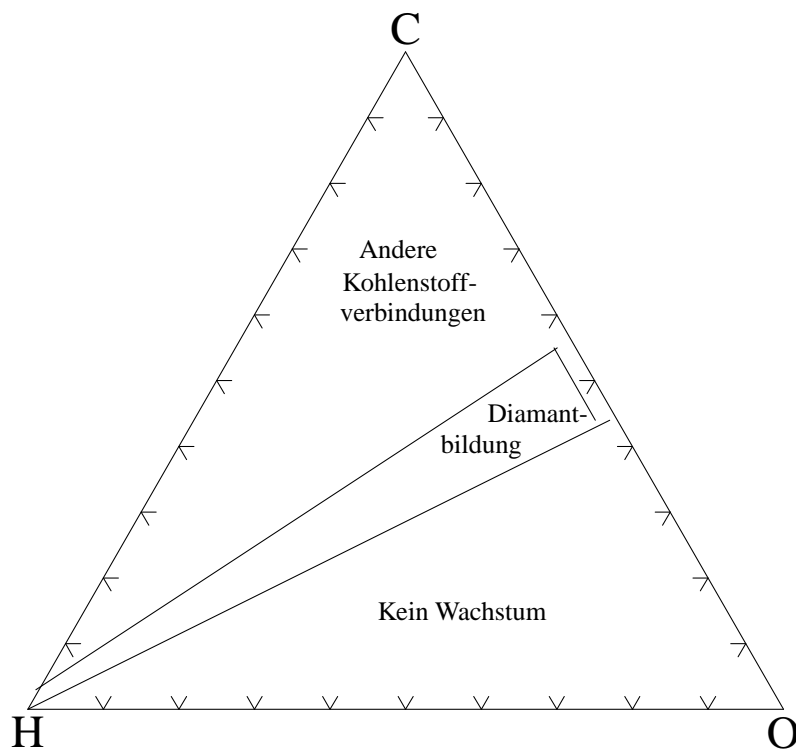


Abbildung 12.2.: Vereinfachte Darstellung des Phasendiagramms von *Bachmann et al.* (1991). Der trapezförmige Bereich in der Mitte des Diagramms grenzt die verschiedenen Zusammensetzungen der Gasphase ein, bei denen eine Diamantbildung beobachtet wurde.

($X_C=0,004$; $X_H=0,996$; $X_O=0$), ($X_C=0,026$; $X_H=0,974$; $X_O=0$), ($X_C=0,45$; $X_H=0,005$; $X_O=0,55$) und ($X_C=0,57$; $X_H=0,005$; $X_O=0,43$). Außerhalb des von diesen Eckpunkten begrenzten Bereichs findet entweder kein Diamantwachstum statt, weil zu viel Sauerstoff vorhanden ist (unterer Bereich des Diagramms in Abb. 12.2), oder es bilden sich andere Kohlenstoffverbindungen als Diamant (oberer Bereich des Diagramms in Abb. 12.2).

Die von *Fanciulli und Moustakas* (1993), *Jia et al.* (1993) und *Graeff et al.* (1996) untersuchten CVD-Diamanten mit einem H1-Defekt wurden in sehr wasserstoffreichen Gasphasen hergestellt. Die Wasserstoffatomfraktionen X_H in diesen Gasphasen schwankte zwischen 0,990 und 0,998 (99,0-99,8%), beziehungsweise bei der Kohlenstoffatomfraktionen X_C zwischen 0,002 bis 0,01 (0,2-1%). Daß auch unter Zugabe von Sauerstoff zur Gasphase hergestellte CVD-Diamanten den H1-Defekt zeigen, wird von *Zhou et al.* (1996) erwähnt. Es werden allerdings keine näheren Angaben zur Menge des Sauerstoffs in der Gasphase gemacht. Ein von *Jia et al.* (1993) durchgeführtes Experiment zeigt, daß in einer Gasphase, bestehend aus 0,5% Methan (CH_4) und 99,5% Deuterium (D_2), gezüchtete Diamanten keinen H1-Defekt zeigen. Offensichtlich war nicht genügend normaler Wasserstoff (^1H) für die Entstehung von H1-Defekten in Diamanten in der Gasphase vorhanden. Deuterium zeigt aufgrund seines von normalem Wasserstoff verschiedenen Kernspins andere elektronenparamagnetische Resonanzen und verursacht keinen H1-Defekt. Da bisher noch unbekannt ist, bei welcher Wasserstoffkonzentration in der Gasphase es noch zur Bildung von H1-Defekten in den Diamanten kommt und ab welcher Konzentration das nicht mehr der Fall ist, können die Bildungsbedingungen, die zur Entstehung präsolarer Diamanten führten, nicht weiter eingegrenzt werden.

12.3. Folgerungen aus der Analyse der optischen Spektren

Die Analyse der Infrarot- und Ultraviolettpektren präsolarer Diamanten (siehe Kapitel 7 und 8) zeigte, daß es sich bei den präsolaren Diamanten überwiegend um Typ-Ib-Diamanten mit vereinzelt in das Gitter eingebauten Stickstoffatomen handelt. Das heißt, der Stickstoff wurde während der Entstehung der präsolaren Diamanten anstelle von Kohlenstoffatomen in das Diamantgitter eingebaut und nicht erst später implantiert. Untersuchungen von *Rohrer et al.* (1996) zeigen, daß CVD-Diamanten Stickstoff bevorzugt vereinzelt einbauen. Durch radioaktive Strahlung entstandene irdische Diamanten, die sogenannten Carbonados, zeigen die gleiche Stickstoffkonfiguration (siehe EPR-Spektrum in Abb. 9.1), aber sie enthalten kaum Wasserstoff. Die Stickstoffkonfiguration von HN-Diamanten und den durch die Bestrahlung von Kohlenstoffzwiebeln entstandenen Diamanten ist unbekannt.

Da die in irdischen Diamanten beobachteten paarigen oder tetraedrischen Stickstoffkonfigurationen der Typ-Ia-Diamanten erst aufgrund einer Aggregation der vereinzelt eingebauten Stickstoffatome bei erhöhter Temperatur entstehen (*Clark et al.* 1997; *Woods* 1992a), ist es wahrscheinlich, daß die HN-Diamanten und aus Kohlenstoffzwiebeln entstandenen Diamanten vereinzelt eingebaute Stickstoffatome enthalten, wenn das Ausgangsmaterial stickstoffhaltig war.

12.4. Mögliche Entstehungsgebiete präsolarer Diamanten

In den Veröffentlichungen von *Tielens et al.* (1987), *Lewis et al.* (1987), *Jørgensen* (1988), *Blake et al.* (1988), *Lewis et al.* (1989), *Ott* (1993), *Clayton et al.* (1995), *Amari und Zinner* (1997), *Bernatowicz und Cowsik* (1997), *Clayton et al.* (1997) und *Guillois et al.* (1999) werden verschiedene astronomische Objekte als Entstehungsorte präsolarer Diamanten vorgestellt. Bei den von den genannten Autoren vorgeschlagenen astronomischen Objekten handelt es sich um Supernovae (*Tielens et al.* 1987; *Blake et al.* 1988; *Ott* 1993; *Clayton et al.* 1995; *Clayton et al.* 1997; *Amari und Zinner* 1997; *Bernatowicz und Cowsik* 1997; *Guillois et al.* 1999), AGB-Sterne (*Lewis et al.* 1987; *Guillois et al.* 1999) und - als eine Unterguppe der AGB-Sterne - die Kohlenstoffsterne (*Jørgensen* 1988; *Lewis et al.* 1989; *Ott* 1993; *Bernatowicz und Cowsik* 1997) sowie Novae (*Ott* 1993) und kohlenstoffreiche Wolf-Rayet-Sterne (*Ott* 1993). Im folgenden soll genauer geklärt werden, welche Argumente für und welche gegen eine Entstehung der präsolaren Diamanten in der Umgebung dieser vier astronomischen Objekttypen sprechen.

12.4.1. Supernovae

Die im Abschnitt 4.1 erwähnte in den präsolaren Diamanten enthaltene Edelgasphase Xe-HL ist durch eine Isotopenzusammensetzung des Xenons gekennzeichnet, in der die leichten (engl. Light) und die schweren (engl. Heavy) Isotope relativ stark angereichert sind. Diese entstehen durch den *p*- und den *r*-Prozeß während der Nukleosynthese in Sternen (*Anders und Zinner* 1993). Die Bezeichnung *r*-Prozeß steht dabei für den „schnellen (engl. rapid) Neutroneneinfang“. Beim schnellen Neutroneneinfang wird ein Atomkern in kurzer Zeit mit sehr vielen Neutronen beschossen, so daß nach dem Einfang eines Neutrons praktisch kein β -Zerfall stattfinden kann, bevor das nächste Neutron eingefangen wird (*Unsöld und Baschek* 1988). Das *p* in der Bezeichnung *p*-Prozeß steht für proton. Durch den *p*-Prozeß werden die neutronenarmen beziehungsweise protonenreichen Isotope eines schweren Elements erzeugt (*Unsöld und Baschek* 1988). Beide Prozesse, sowohl *r*- als auch *p*-Prozeß, finden wahrscheinlich während der Explosion einer Supernova statt (*Clayton* 1976). Daraus folgt, daß die als Xe-HL bezeichnete Edelgasphase höchstwahrscheinlich im Verlauf einer Supernovaexplosion entstanden ist.

Es gibt verschiedene Varianten dafür, wie die Diamanten nach der Explosion einer Supernova entstanden sein könnten. Ein Modell für die Entstehung von präsolaren Diamanten in den expandierenden Resten einer Typ II Supernova wurde von *Clayton et al.* (1995) entwickelt. Dieses Modell beschreibt die Entstehung der präsolaren Diamanten durch einen CVD-artigen Prozeß. Auf sehr ähnliche Art und Weise ließe sich auch die Entstehung der Diamanten durch homogene Nukleation beschreiben, wobei eine der Voraussetzungen von *Clayton et al.* (1995), ein Substrat, auf dem sich die Diamanten abscheiden können, für die Diamantentstehung überflüssig wird. Im Modell von *Clayton et al.* (1995) vermischt sich im Verlauf der Supernovaexplosion die Helium fusionierende ^{12}C -haltige Schale eines massereichen roten Riesensterns mit der angrenzenden Wasserstoff fusionierenden ^{13}C - und ^{14}N -haltigen Schale. Es entstehen

in einer wasserstoffreichen Umgebung Diamanten mit einer annähernd irdischen Zusammensetzung der Kohlenstoffisotope und mit einer ^{14}N -reichen Zusammensetzung der Stickstoffisotope, in die die mit Xe-HL bezeichnete Edelgasphase implantiert wird. Dieses Modell wird von den Ergebnissen der für diese Arbeit durchgeführten EPR-Messungen gestützt (siehe auch Abschnitt 12.2), welche die Entstehung der präsolaren Diamanten in einer wasserstoffreichen Umgebung nahelegen.

Tielens et al. (1987) beschreiben die Entstehung von Diamanten durch einen bei hohen Geschwindigkeiten stattfindenden Zusammenstoß von graphitischen Staubkörnern mit anderen Staubkörnern (siehe auch Abschnitt 3.3.1). Dabei kann sich der Graphit in Diamant umwandeln. Die Analyse der Struktur präsolarer Diamanten durch *Daulton et al.* (1996) ergab, daß nur ein kleiner Teil der präsolaren Diamanten durch einen solchen Prozeß entstanden sein kann, da der größte Teil der präsolaren Diamanten keinem gerichteten Druck, wie er bei Kollisionen auftritt, ausgesetzt war. Allerdings ist auch nur ein sehr kleiner Teil der präsolaren Diamanten Träger der Xe-HL-Edelgasphase (nur jeder millionste präsolare Diamant enthält ein Xenon-Atom; *Clayton* 1989). Trotzdem kann nicht davon ausgegangen werden, daß in jedem im Rahmen einer Supernovaexplosion gebildeten Diamanten auch ein Xenon-Atom implantiert wurde. Würde jeder dieser Diamanten ein Xe-Atom enthalten, ergäbe das aufgrund der geringen Größe der präsolaren Diamanten einen Xe-Gehalt von $\sim 0,8$ Gew.%. Minerale mit so hohen Xe-Gehalten sind bislang unbekannt. Die Entstehung eines kleinen Teils der präsolaren Diamanten durch den von *Tielens et al.* (1987) beschriebenen Prozeß kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

12.4.2. AGB-Sterne

AGB-Sterne sind Sterne, die sich in einem späten Stadium der Sternentwicklung befinden. Sie haben die Hauptreihe der nur Wasserstoff „verbrennenden“ Sterne verlassen und beziehen ihre Energie hauptsächlich durch die Fusion von Helium zu Kohlenstoff (*Unsöld und Baschek* 1988). Im Hertzsprung-Russell-Diagramm befinden sich diese Sterne auf dem sogenannten „asymptotischen Riesenast“ (engl. Asymptotic Giant Branch = AGB) (*Lattanzio und Boothroyd* 1997). In dieser Phase der Sternentwicklung verlieren die AGB-Sterne einen großen Teil ihrer Masse und tragen so zur Entstehung von Staub im interstellaren Raum bei. Schätzungen besagen, daß ungefähr 90% der von Sternen in die Umgebung abgegebenen Masse von AGB- und Post-AGB-Sternen (Post-AGB-Sterne = AGB-Sterne in einer späten Phase ihrer Entwicklung) stammt (*Dorschner und Henning* 1995).

In AGB-Sternen können aufgrund eines instabilen gepulsten Heliumschalenbrennens Konvektionszonen entstehen, die weiter im Innern des Sterns entstandene schwerere Elemente wie Kohlenstoff und Sauerstoff in den oberen Teil der Sternatmosphäre mischen (*Lattanzio und Boothroyd* 1997). Diese Elemente finden sich dann auch in den Staubhüllen wieder, die diese Sterne umgeben. Man unterscheidet zwischen AGB-Sternen mit sauerstoffreichen oder mit kohlenstoffreichen zirkumstellaren Staubhüllen. Die Spektren von AGB-Sternen mit sauerstoffreicher Staubhülle zeigen von Silikaten verursachte Emissionsbanden, während AGB-Sterne mit kohlenstoffreicher Hülle, welche auch als Kohlenstoffsterne bezeichnet werden, eine von Siliziumkarbid (SiC) verursachte Emissionsbande bei $10\text{-}12\text{ }\mu\text{m}$ oder die vermutlich von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen herrührenden sogenannten UIR-

Banden (UIR= Unidentifizierte InfraRote Banden) zeigen (*Justtanont et al.* 1996). Zwar ist der größte Teil der AGB-Sterne von sauerstoffreichen Staubhüllen umgeben (*Lodders und Fegley* 1997), trotzdem stellen Kohlenstoffsterne eine der Hauptquellen für kohlenstoffhaltigen Staub dar (nur Supernovaexplosionen tragen möglicherweise ähnlich viel Masse zur Entstehung kohlenstoffhaltigen Staubes bei; *Dorschner und Henning* (1995)).

Da nur ein kleiner Teil der präsolaren Diamanten Träger der Xe-HL-Edelgasphase ist (*Clayton* 1989), hielten schon *Lewis et al.* (1987) - basierend auf früheren Überlegungen von *Clayton* (1981) - die Entstehung eines größeren Teils der präsolaren Diamanten in den zirkumstellaren Hüllen von Kohlenstoffsternen für möglich. Sie könnten sich dort durch chemische Reaktionen in der Gasphase, analog zur homogenen Nukleation von Diamanten (siehe Abschnitt 3.3.2) gebildet haben. Neuere Untersuchungen der Magnesium- und Aluminiumisotope durch *Besmehn et al.* (1999) stützen diese These, da das mit Hilfe von ^{26}Mg -Messungen berechnete $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ -Verhältnis in präsolaren Diamanten des Meteoriten Allende eher dem Verhältnis von $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ in präsolaren Staubteilchen von AGB-Sternen ähnelt, als dem $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ -Verhältnis in präsolaren Staubteilchen von Supernovae. Die mit Xe-HL bezeichnete Edelgasphase wäre dann erst später in die Diamanten implantiert worden, als sie sich im Einflußbereich einer Supernova befanden. Die Wahrscheinlichkeit, daß präsolare Diamanten die Explosion einer Supernova überstehen, ist recht hoch, da sie aufgrund ihrer geringen Größe erst zerstört werden, wenn sie in den Einflußbereich von Stoßwellen mit einer Geschwindigkeit von mehr als 200 km/s geraten (*Jones et al.* 1997).

12.4.3. Wolf-Rayet-Sterne

Über Wolf-Rayet-Sterne finden sich bei *Alexander* (1997) folgende Angaben: Wolf-Rayet-Sterne sind, wie die AGB-Sterne, Sterne in einem späten Stadium der Sternentwicklung. Sie sind sehr massereich und werden abhängig von ihrem Anteil an schweren Elementen nach dem Verlassen der Hauptreihe nicht, wie das bei Sternen geringerer Masse der Fall ist, zu Roten Riesen und dann zu AGB-Sternen, sondern zu Wolf-Rayet-Sternen. Sterne mit einem hohen Anteil an schweren Elementen, d.h. an Elementen mit einem Atomgewicht oberhalb des Atomgewichts des Heliums, werden schon ab einer Masse von $20 M_{\odot}$ ($1 M_{\odot} = 1$ Sonnenmasse) zu Wolf-Rayet-Sternen. Bei Sternen mit geringerem Anteil schwerer Elemente können es bis zu 80 Sonnenmassen sein. Wolf-Rayet-Sterne verlieren, wie die AGB-Sterne, einen großen Teil ihrer Masse in Form von Gas, und ihre Oberfläche ist mit den Produkten des CNO-Zyklus angereichert. Je nachdem, welches Element in ihrer äußeren Hülle dominiert, werden sie als WN-, WC- oder WO-Sterne klassifiziert. Im Gegensatz zu Roten Riesensternen haben Wolf-Rayet-Sterne jedoch im Verlauf eines vorhergehenden Stadiums als „leuchtkräftige Blaue Veränderliche“ (LBV) einen großen Teil ihrer wasserstoffreichen äußeren Hülle verloren. Bei ihnen ist daher die darunterliegende, heliumfusionierende Schale sichtbar.

Aufgrund der bei Wolf-Rayet-Sternen beobachteten Wasserstoffarmut scheint es eher unwahrscheinlich, daß die präsolaren Diamanten in der Umgebung eines Wolf-Rayet-Sterns entstanden sind. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EPR-Messungen an präsolaren Diamanten lassen den Schluß zu, daß diese sich in einer wasserstoffreichen Umgebung gebildet haben.

12.4.4. Novae

Die Ursache der bei einigen astronomischen Objekten beobachteten plötzlichen Helligkeitsausbrüche - die als Novae bezeichnet werden - wird von *Scheffler und Elsässer* (1990) wie folgt beschrieben: Bei den Objekten, welche plötzliche Helligkeitsausbrüche zeigen, handelt es sich um enge Doppelsternsysteme, die aus einem Weißen Zwerg und einem Hauptreihenstern bestehen. Die Helligkeitsausbrüche werden durch Materieüberströmung vom Hauptreihenstern in den gravitativen Einflußbereich des Weißen Zwergs ausgelöst. Auf diese Weise bildet sich eine Akkretionsscheibe um den Weißen Zwerg, in der sich das einströmende zum größten Teil aus Wasserstoff bestehende Material ansammelt. Überschreitet die angesammelte Gasmasse irgendwann einen kritischen Wert, kommt es zu einer explosionsartigen Fusion des Wasserstoffs zu Helium (*Scheffler und Elsässer* 1990). Dabei wird die Gasscheibe um den Weißen Zwerg abgeworfen, und es kommt zum Ausstoß einer Hülle mit einer Masse von 10^{-5} bis $10^{-4} M_{\odot}$. Als direkte Folge der Wasserstoffexplosion wird auch Material aus den äußeren Schichten des Weißen Zwergs mit weggerissen (*Starrfield et al.* 1997).

Starrfield et al. (1997) schreiben weiter: Novae werden in zwei verschiedene Typen unterteilt - in Kohlenstoff-Sauerstoff-(CO)-Novae und in Sauerstoff-Neon-Magnesium-(ONeMg)-Novae. Infrarotbeobachtungen von Novaausbrüchen zeigten, daß ONeMg-Novae keinen oder nur eine geringe Menge hauptsächlich silikatischen Staubs produzieren. CO-Novae hingegen produzieren relativ große Mengen kohlenstoffhaltigen und silikatischen Staubes; auch wurden Siliziumkarbid und Kohlenwasserstoffe in den sich abkühlenden Resten eines Novaausbruchs beobachtet. Aus der Tatsache, daß aus dem gleichen Novaausbruch sowohl kohlenstoffhaltiger als auch silikatischer Staub kondensiert, kann man auf komplexe und thermodynamisch ungleichgewichtige Bildungsbedingungen des Staubes in der Nova schließen.

Von *Starrfield et al.* (1997) durchgeführte Modellrechnungen zur isotopischen Zusammensetzung des bei Novaausbrüchen weggeschleuderten Gases zeigen keinerlei Ähnlichkeit mit den isotopischen Zusammensetzungen der bisher in Meteoriten gefundenen präsolaren Staubteilchen, sei es Diamant, Siliziumkarbid, Korund oder Siliziumnitrid. Daher erscheint es wenig wahrscheinlich, daß Novaausbrüche als Quelle von präsolaren Staubteilchen in Frage kommen.

12.5. Zusammenfassung

Zur chemischen Zusammensetzung der Umgebung, in der die präsolaren Diamanten entstanden sind, lassen sich folgende Angaben machen: Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EPR-Messungen zeigen, daß die präsolaren Diamanten in einer wasserstoffreichen Umgebung entstanden sind. Die Analyse der optischen Spektren präsolarer Diamanten ergab, daß der massenspektrometrisch bestimmte Stickstoff in den präsolaren Diamanten an Stelle von Kohlenstoffatomen in das Diamantgitter eingebaut wird. Daher muß die Entstehungsumgebung der präsolaren Diamanten auch stickstoffhaltig gewesen sein. Untersuchungen zur Herstellung von CVD-Diamanten durch *Bachmann et al.* (1991) zeigen, daß präsolare Diamanten nicht, wie von *Jørgensen* (1988) oder *Lewis et al.* (1989) angenommen, nur bei einem Ver-

hältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff ($C/O > 1$) kondensieren, sondern im Bereich von $C/O = 0,82$ bis $C/O = 1,33$.

Die nach den bisherigen Erkenntnissen wahrscheinlichsten Entstehungsorte für präsolare Diamanten sind die expandierenden Reste von Supernovaexplosionen und die zirkumstellaren Staubböhlen von AGB-Sternen. Dabei entfällt, aufgrund der Erkenntnisse von *Bachmann et al.* (1991), die Einschränkung, daß es sich bei den AGB-Sternen um Kohlenstoffsterne handeln muß. Allerdings muß das C/O -Verhältnis in ihren Hüllen im Bereich zwischen 0,82 und 1,33 liegen. Die Untersuchungen von *Daulton et al.* (1996) zeigen, daß der größte Teil der präsolaren Diamanten unter isotropischen Bedingungen bei niedrigem Druck und mit einer relativ niedrigen Wachstumsgeschwindigkeit entstanden sind. Das würde einem der homogenen Nukleation von Diamant ähnlichen Prozeß entsprechen. *Daulton et al.* (1996) konnten jedoch nicht ausschließen, daß ein kleiner Teil der Diamantpopulation unter anisotropen explosionsähnlichen Bildungsbedingungen entstanden ist.

13. Spektroskopischer Nachweis von Diamanten außerhalb des Sonnensystems

13.1. Optische Eigenschaften präsolarer Diamanten

Um festzustellen, ob Diamanten auch außerhalb des Sonnensystems vorkommen, werden im folgenden die optischen Eigenschaften der präsolaren Diamanten beschrieben, wie sie sich aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen darstellen. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß sich die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten präsolaren Diamanten nicht grundlegend von den außerhalb des Sonnensystems vermuteten Diamanten unterscheiden.

Im folgenden werden die optischen Eigenschaften des Diamantgitters präsolarer Diamanten getrennt von den optischen Eigenschaften der Oberfläche aufgeführt, da über die optischen Eigenschaften der Oberfläche präsolarer Diamanten kaum gesicherte Erkenntnisse vorliegen.

13.1.1. Optische Eigenschaften des Diamantgitters

Mit Hilfe der in den Kapiteln 7 und 8 beschriebenen Analyse der optischen Spektren präsolarer Diamanten lassen sich folgende Aussagen über die optischen Eigenschaften präsolarer Diamanten machen:

Bei den präsolaren Diamanten handelt es sich um Diamanten vom Typ Ib. Die daraus folgenden Absorptionsbanden präsolarer Diamanten im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich sind in Tab. 13.1 zusammengefaßt. Die Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} ist die stärkste stickstoffinduzierte Absorptionsbande im infraroten Spektralbereich. Die Bande bei 270 nm im ultravioletten Spektralbereich zeigt allerdings eine 45 mal stärkere Intensität als die Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} (Chrenko *et al.* 1971) und ist die stärkste stickstoffinduzierte Absorptionsbande von Typ-Ib-Diamanten.

Wie alle anderen Diamanttypen sollten auch präsolare Diamanten die Mehr-Phononen-Absorptionsbanden des Diamantgitters zwischen 3676 cm^{-1} und 1970 cm^{-1} ($2,72$ und $5,08\text{ }\mu\text{m}$) (Hardy und Smith 1961; Mecke und Langenbucher 1965) zeigen. Von den in Tab. 13.1 aufgeführten Mehr-Phononen-Absorptionsbanden haben die Banden bei 1970 , 2024 , 2049 und 2174 cm^{-1} die höchste Intensität. Im Gegensatz zu den stickstoffinduzierten Absorptionsbanden der Diamanten ist die Intensität der Mehr-Phononen-Absorptionsbanden in gerin-

Tabelle 13.1.: Absorptionsbanden präsolarer Diamanten vom Typ Ib im infraroten (IR), sichtbaren (VIS) und ultravioletten (UV) Spektralbereich.

gitterspezifische Absorptionsbanden		stickstoffinduzierte Absorptionsbanden			
IR		IR		UV/VIS	
$[cm^{-1}]$	$[\mu m]$	$[cm^{-1}]$	$[\mu m]$	$[nm]$	$[\mu m]$
3676	2,72	1344	7,44	270	0,27
3205	3,12	1300	7,69		
2532	3,95	1130	8,85		
2439	4,10				
2174	4,60				
2049	4,88				
2024	4,94				
1970	5,08				

gen Maße temperaturabhängig. So ist zum Beispiel die Intensität der Absorptionsbande bei 2174 cm^{-1} bei einer Temperatur von 650 K um etwa 4% höher als die Intensität der gleichen Bande bei einer Temperatur von 300 K (*Collins und Fan* 1954).

Die Absorptionskante der präsolaren Diamanten im ultravioletten Spektralbereich beginnt nicht bei 225 nm, wie es für reine Diamanten charakteristisch wäre, sondern ist wegen des hohen Stickstoffgehalts der präsolaren Diamanten zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Die genaue Lage der Bandkante ist abhängig von der Temperatur der Diamanten und der Menge des in ihnen enthaltenen Stickstoffs (*Clark et al.* 1964; *Chrenko et al.* 1971). Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen des UV-Spektrums präsolarer Diamanten ist sie bei $\sim 240\text{ nm}$ zu beobachten (siehe Abb. 8.1 in Kapitel 8 und Abb. 13.1).

Abb. 13.1 zeigt den für den UV-VIS-Spektralbereich von 200 und 600 nm ($0,2\text{--}0,6\text{ }\mu\text{m}$) berechneten Massenabsorptionskoeffizienten einer präsolaren Diamantprobe des Meteoriten Murchison. Die stickstoffinduzierte Absorptionsbande bei 270 nm ist deutlich zu erkennen. Die Konzentration der gemessenen Probe betrug $0,0567\text{ mg/cm}^2$.

In ihren Veröffentlichungen aus den Jahren (1997) und (1998) vertraten *Hill et al.* die Ansicht, daß präsolare Diamanten auch eine Bande bei oder in der Nähe von 475 cm^{-1} ($21\text{ }\mu\text{m}$) zeigen sollten. Eine Emissionsbande bei dieser Wellenlänge wird in den Spektren einiger Post-AGB-Sterne (Post-AGB-Sterne = AGB-Sterne in einer späten Phase ihrer Entwicklung) beobachtet (*Henning et al.* 1996), ihre Ursache ist jedoch bislang ungeklärt (*Garcia-Lario et al.* 1999). Daß präsolare Diamanten für diese Emissionsbande verantwortlich sind, erscheint aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen jedoch unwahrscheinlich. Keines der Spektren präsolarer Diamanten der Meteorite Murchison und Allende zeigt eine solche Bande im infraroten Spektralbereich. Eine schwache Absorptionsbande bei 480 cm^{-1} ($20,83\text{ }\mu\text{m}$) zeigen nur stickstoffreiche irdische Diamanten vom Typ IaA (*Walker* 1979). Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch festgestellt, daß die aus den Meteoriten Murchison und

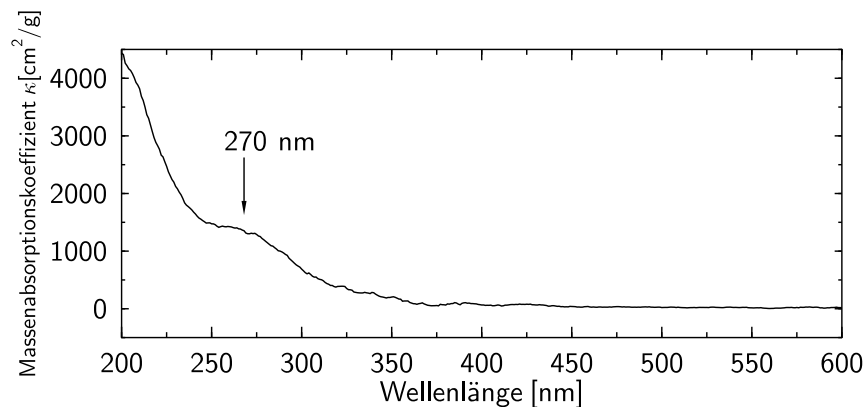


Abbildung 13.1.: Massenabsorptionskoeffizient präsolarer Diamanten des Meteoriten Murchison UV-VIS-Spektralbereich zwischen 200 und 600 nm bei Zimmertemperatur. Die Probenmenge betrug ungefähr $\sim 0,0567 \text{ mg/cm}^2$.

Allende isolierten Diamanten dem Typ Ib zuzuordnen sind.

Mit Neutronen bestrahlte irdische Diamanten zeigen eine schwache Absorptionsbande bei 450 cm^{-1} ($22,22 \mu\text{m}$) (Morelli *et al.* 1993) nahe der bei einigen Post-AGB-Sternen beobachteten Emissionsbande bei 475 cm^{-1} ($21 \mu\text{m}$). Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten präsolaren Diamanten zeigten jedoch weder im infraroten, noch im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich durch strahlungsinduzierte Gitterbaufehler verursachte Absorptionsbanden.

Um neben der Lage der Absorptionsbanden präsolarer Diamanten auch einen Eindruck von der Intensität der einzelnen Absorptionbanden zu erhalten, werden im folgenden der Massenabsorptionkoeffizient von präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison im Spektralbereich von 4000 bis 50 cm^{-1} berechnet. Diamanten aus CI und CM2 Chondriten sind nach ihrem Einbau in die Meteorite am wenigsten metamorph verändert worden (Huss und Lewis 1994b). Daher eignen sich die aus dem CM2-Chondriten Murchison isolierten Diamanten besser als Grundlage für eine Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten als die aus dem CV3-Chondriten Allende isolierten Diamanten.

Die Untersuchung der Transmissionsspektren von Murchisondiamanten im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich des Lichts in den Kapiteln 7 und 8 ergab, daß ungefähr ein Drittel des in den präsolaren Diamanten enthaltenen Stickstoffs in Form von vereinzelt Stickstoffatomen in das Diamantgitter eingebaut wird. Die Abbildung 13.2 zeigt den berechneten Massenabsorptionskoeffizienten im infraroten Spektralbereich eines Typ-Ib-Diamanten mit einem Stickstoffgehalt von 2800 ppm bei Zimmertemperatur, das heißt, sie zeigt das Absorptionsverhalten der präsolaren Diamanten des Meteoriten Murchison, wie es ohne den Einfluß der chemischen Gruppen auf der Diamantoberfläche aussehen würde. Da die Intensität der stickstoffinduzierten Absorptionsbanden temperaturunabhängig ist (Collins und Fan 1954) und sich laut den Berechnungen von Collins und Fan (1954) die Intensität der Mehr-Phononen-Absorptionsbanden erst bei Temperaturen über 300 K merklich verändert, sollte der Massenabsorptionskoeffizient in Abbildung 13.2 repräsentativ sein für Temperaturen von 5-300 K. Die optischen Konstanten für die Berechnung der Mehr-Phononen-Absorptionsbanden

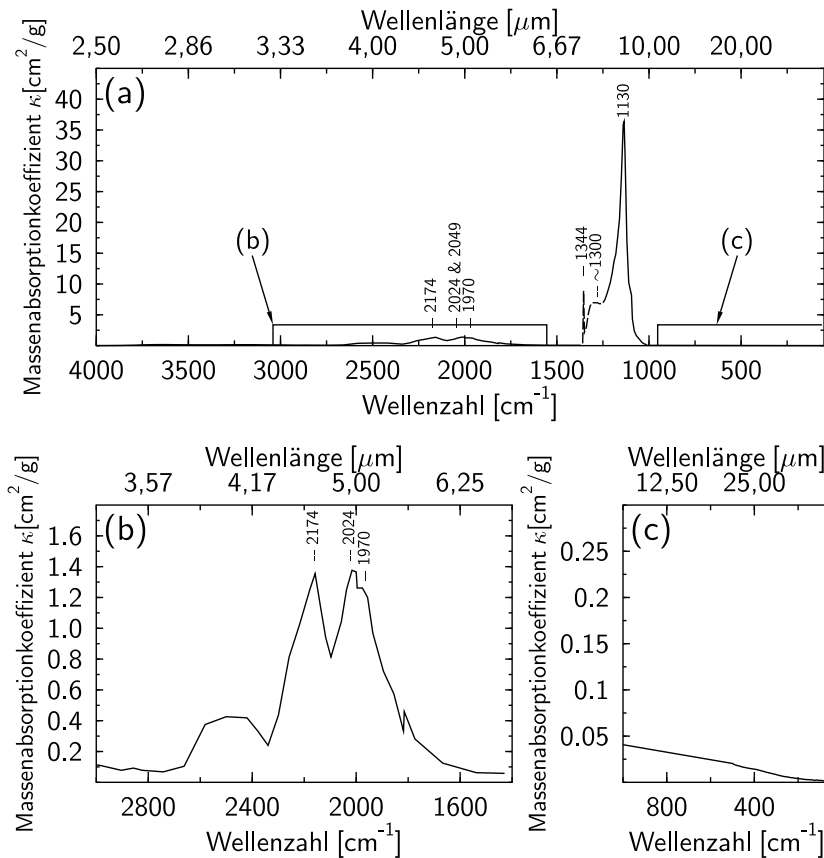


Abbildung 13.2.: Die Abb. (a) zeigt den für den infraroten Spektralbereich berechneten Massenabsorptionskoeffizienten der Murchisondiamanten bei Zimmertemperatur mit 2800 ppm Stickstoff in Form vereinzelter Stickstoffatome. Die Abb. (b) und (c) zeigen je einen vergrößerten Ausschnitt der Abb. (a), um den Absorptionskoeffizienten der Multi-Phononen-Banden (b) und die Absorptionseigenschaften der Diamanten im fernen Infrarot (c) besser sichtbar zu machen. Die Intensität des gestrichelten Bereichs kann höher oder niedriger sein, als im Bild dargestellt, da diese Banden keine so starke Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der Proben aufweisen wie die Bande bei 1130 cm^{-1} .

stammen von *Edwards* (1985). Die stickstoffinduzierte Absorptionskurve wurde mit Hilfe der von *Clark und Davey* (1984) veröffentlichten stickstoffinduzierten Absorptionskurven von Diamanten errechnet. Der Bereich des fernen Infrarots zwischen 500 und 50 cm^{-1} wurde aus den für diese Arbeit durchgeführten Messungen des fernen Infrarotspektrums der präsolaren Diamanten berechnet. Ein Teil des Massenabsorptionskoeffizienten ist mit einer unterbrochenen Linie dargestellt, da die Absorptionsbanden in diesem Teil des Spektralbereichs zwar ebenfalls von vereinzelt eingebauten Stickstoffatomen verursacht werden, allerdings ist ihre Intensität nicht in dem Maße von der Stickstoffkonzentration abhängig wie die der Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} . Eine Vermessung von sieben in der Literatur veröffentlichten Typ-Ib-Diamantspektren (*Davies* 1977; *Collins* 1980; *Chrenko et al.* 1977; *Evans und Qi* 1982; *Clark und Davey* 1984; *Kanda und Yamaoka* 1993; *Evans* 1997b) ergab ein Verhältnis der Absorptionsbanden bei 1130 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} und 1344 cm^{-1} von $1 : 0,38 \pm 0,08 : 0,31 \pm 0,21$. Die Intensität der Absorptionsbanden bei ~ 1300 und 1344 cm^{-1} kann daher höher oder niedriger sein, als in der Abb. 13.2 dargestellt.

13.1.2. Der Einfluß der Oberfläche

Aufgrund der geringen Größe und der damit verbundenen relativ großen Oberfläche präsolarer Diamanten beeinflussen chemische Gruppen an der Oberfläche die optischen Eigenschaften der Diamanten erheblich. Die Art und Menge der chemischen Gruppen an der Diamantoberfläche sind jedoch von der Umgebung abhängig, in der sich die Diamanten befinden. So zeigen zum Beispiel die aus den Meteoriten isolierten Diamanten intensive Absorptionsbanden von verschiedenen Sauerstoffgruppen an ihrer Oberfläche. Die Ursache dafür ist, daß die Diamanten im Rahmen ihres Isolationsprozesses einer sauerstoffreichen und stark oxidierenden Umgebung ausgesetzt waren.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung der elektronenparamagnetischen Resonanz präsolarer Diamanten zeigt, daß präsolare Diamanten wasserstoffreich sind. Daher scheint die Annahme von *Allamandola et al.* (1993), *Guillois et al.* (1999) und *Jones und d'Hendecourt* (2000) plausibel, daß die Oberflächen präsolarer Diamanten im Weltraum mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Über Lage und Intensität der von Diamanten mit wasserstoffbedeckter Oberfläche verursachten Banden gibt es in den Veröffentlichungen von *Allamandola et al.* (1993), *Guillois et al.* (1999) und *Jones und d'Hendecourt* (2000) jedoch unterschiedliche Angaben (siehe Tab. 13.2).

Allamandola et al. (1993) vertreten die Ansicht, daß wasserstoffbedeckte Diamanten in der Hauptsache eine starke Absorptionsbande bei 2880 cm^{-1} ($3,47\text{ }\mu\text{m}$) verursachen. Eine Untersuchung der Infrarotspektren der Protosterne NGC 7538 IRS 9, W33A, S140 und W3 IRS5 durch *Allamandola et al.* (1992) und (1993) zeigte, daß die Spektren der Protosterne eine starke Absorptionsbande bei 2880 cm^{-1} aufweisen. Diese wird durch die Streckschwingungen von CH-Gruppen verursacht. Weitere durch die Streckschwingungen von CH_2 - und CH_3 -Gruppen verursachte Banden waren erheblich schwächer. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der durch CH-, CH_2 - und CH_3 -Gruppen verursachten Banden in ihren Spektren berechneten *Allamandola et al.* (1992) und (1993) ein Verhältnis der funktionellen Kohlenwasserstoffgruppen $\text{CH} : \text{CH}_2 : \text{CH}_3$ von $10 : 3 : 1$. Weitere Berechnungen ergaben, daß Kohlenstoffatomcluster mit mehr als 30 sp^3 -Bindungen und Wasserstoffatomen an der Oberfläche die beobachteten

Tabelle 13.2.: Mögliche Absorptionsbanden präsolarer Diamanten mit wasserstoffbedeckter Oberfläche im infraroten Spektralbereich. Die jeweils stärksten Absorptionsbanden sind mit einem Stern* gekennzeichnet.

Wasserstoffinduzierte Absorptionsbanden					
Allamandola et al.(1993)		Guillois et al.(1999)		Jones & d'Hendecourt(2000)	
[cm^{-1}]	[μm]	[cm^{-1}]	[μm]	[cm^{-1}]	[μm]
2960	3,38	2935	3,41	3045	3,28
2925	3,42	2921	3,42	3000	3,33
2880*	3,47	2874	3,48	2920*	3,42
2870	3,48	2859	3,50	2850	3,51
2860	3,50	2845	3,51		
		2835*	3,53		
				1150	8,6
				880	11,36
				780-820	12,2-12,8

Spektren erzeugen würden. Ein kleiner Diamant mit einer durch Wasserstoffatome abgesättigten Oberfläche würde diesem Modell am ehesten entsprechen (*Allamandola et al.* 1993).

Guillois et al. (1999) gehen dagegen davon aus, daß präsolare Diamanten mit wasserstoffbedeckten Oberflächen die gleichen optischen Eigenschaften wie irdische Diamanten mit wasserstoffbedeckter Oberfläche zeigen. Spektren von irdischen Diamanten mit wasserstoffbedeckter Oberfläche zeigen zum Beispiel die Veröffentlichungen von *Chang et al.* (1995) und *Cheng et al.* (1996). *Guillois et al.* (1999) vergleichen die Emissionspektren von nanokristallinen Diamanten und größeren Diamanteinkristallen jeweils mit wasserstoffgesättigter Oberfläche mit den Emissionspektren der Herbig-Ae/Be-Sterne Elias 1 und HD 97048. Sie kommen dabei zu dem Schluß, daß die in den Spektren der beiden Sterne beobachteten Emissionsbanden bei 3,43 und 3,53 μm (2915 und 2833 cm^{-1}) höchstwahrscheinlich von Diamanten mit wasserstoffbedeckter Oberfläche bei Temperaturen von 800 bis 1000 K (527 bis 727°C) verursacht werden. Auf die von *Allamandola et al.* (1993) favorisierte Absorptionsbande bei 2880 cm^{-1} wird in der Veröffentlichung von *Guillois et al.* (1999) nicht eingegangen. Die Spektren der von *Guillois et al.* (1999) für seinen Vergleich benutzten Diamantkristalle mit wasserstoffgesättigter Oberfläche zeigen zwar eine Absorptionsbande bei 3,48 μm (2874 cm^{-1}), die Intensität dieser Bande ist jedoch gering.

Jones und d'Hendecourt (2000) wiederum sind aufgrund ihrer Berechnungen zur Struktur präsolarer Diamanten der Ansicht, daß diese ähnliche Absorptionsbanden wie hydrierter amorpher Kohlenstoff (engl. „diamondlike a-C:H“) zeigen sollten und nicht die Banden von kristallinen Diamanten mit wasserstoffgesättigter Oberfläche. Die optischen Eigenschaften von hydriertem amorphem Kohlenstoff unterscheiden sich in Lage und Intensität der beobachteten Banden erheblich von Diamantkristallen mit wasserstoffbedeckter Oberfläche (siehe

Tab. 13.2 und *Guillois et al.* (1999)). Die Absorptionsbanden des hydrierten amorphen Kohlenstoffs in Tab. 13.2 stammen aus einer Veröffentlichung von *Robertson* (1986).

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten präsolaren Diamantproben zeigen andere Lagen und Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden von CH_x -Gruppen (siehe Abschnitt 7.5.1 in Kapitel 7). Die Ursache dafür ist, daß alle in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle für die optischen Eigenschaften von präsolaren Diamanten auf einer wasserstoffgesättigten Oberfläche der beobachteten Diamanten beruhen. Die Oberfläche der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diamanten ist jedoch während des Isolationsprozesses der Diamanten oxidiert worden. Da teilweise oder vollständig oxidierte Diamantoberflächen andere Intensitätsverhältnisse der CH_x -Gruppen zueinander zeigen als wasserstoffgesättigte Oberflächen (*Jiang et al.* 1996), lassen sich die Intensitäten der von CH_x -Gruppen verursachten Absorptionsbanden in den Infrarotspektren präsolarer Diamanten nicht mit den Modellen von *Allamandola et al.* (1993), *Guillois et al.* (1999) und *Jones und d'Hendecourt* (2000) vergleichen.

Der in die Diamanten eingebaute Stickstoff kann sich ebenfalls auf die optischen Eigenschaften der Diamantoberfläche auswirken. Eine in Kapitel 8 durchgeführte Berechnung zeigt, daß sich - bei einer statistischen Verteilung des Stickstoffs im Diamantgitter - ungefähr die Hälfte des in präsolaren Diamantproben gemessenen Stickstoffs nahe der Oberfläche befindet. Dieser Teil des in die Diamanten eingebauten Stickstoffs zeigt aufgrund der anderen Bindungsbedingungen nahe der Diamantoberfläche höchstwahrscheinlich andere Absorptionsbanden als der weiter von der Oberfläche entfernt eingebaute Stickstoff. Über Lage und Form dieser Banden kann jedoch anhand der vorliegenden Untersuchungen keine Aussage gemacht werden.

13.2. Analyse der Spektren verschiedener astronomischer Objekte

In diesem Abschnitt werden die Spektren verschiedener stellarer und interstellarer Objekte daraufhin analysiert, ob sie eine oder mehrere der Absorptions- oder Emissionsbanden präsolarer Diamanten zeigen. Die ausgewählten Objekte kommen entweder als Quellen von Diamantstaub in Frage, wie zum Beispiel Supernovae oder AGB-Sterne, oder es gibt Hinweise darauf, daß sie größere Mengen Diamantstaub enthalten könnten, wie zum Beispiel die Staubhüllen von Protosternen oder das diffuse interstellare Medium. Von den bei *Ott* (1993) aufgezählten möglichen Quellen für kohlenstoffhaltigen Staub (Kohlenstoffsterne, kohlenstoffhaltige Novae, Supernovae, kohlenstoffreiche Wolf-Rayet-Sterne) wurden nur die Spektren von Supernovae und Kohlenstoffsternen analysiert, da diese Objekte wahrscheinlich den größten Teil des kohlenstoffhaltigen Staubs erzeugen (*Dorschner und Henning* 1995).

13.2.1. Diamanten in der Umgebung von massereichen Protosternen und Herbig-Ae/Be-Sternen?

Über Protosterne sind bei *Scheffler und Elsässer* (1990) folgende Angaben zu finden: Protosterne repräsentieren ein sehr frühes Stadium der Sternentwicklung. Es handelt sich bei ihnen

um massereiche Sterne ($M \geq 3 M_{\odot}$) die von einer dichten Staubhülle umgeben sind und daher nur aufgrund ihrer Infrarotemissionen beobachtet werden können. Bei der beobachteten Staubhülle handelt es sich um einen Überrest der Molekül- und Staubwolke, aus der der Stern entstanden ist. Protosterne werden daher in oder in der Nähe von interstellaren Molekülwolken beobachtet. Bei den Herbig-Ae/Be-Sternen handelt es sich um „Vor-Hauptreihensterne“, das heißt, sie beziehen ihre Energie hauptsächlich aus der Kontraktion und nicht aus der Fusion von Wasserstoff zu Helium. Die Staub- und Gashülle der Herbig-Ae/Be-Sterne ist nicht so dicht wie die der Protosterne, so daß Herbig-Ae/Be-Sterne auch Emission im visuellen Spektralbereich zeigen. Da die in dieser Arbeit untersuchten präsolaren Diamanten höchstwahrscheinlich ein Bestandteil der Staubwolke waren, aus der sich unser Sonnensystem bildete, kann man erwarten, daß die Staubhüllen von Protosternen oder Herbig-Ae/Be-Sternen ebenfalls Diamanten enthalten.

Die schon im vorigen Abschnitt erwähnten Arbeiten von *Allamandola et al.* (1993), und *Guillois et al.* (1999) zeigen, daß Diamanten mit einer wasserstoffgesättigten Oberfläche für die bei einigen Protosternen beobachteten Absorptionsbande bei $3,47 \mu\text{m}$ (2880 cm^{-1}) und die bei einigen Herbig-Ae/Be-Sternen beobachteten Emissionsbanden bei $3,43$ und $3,53 \mu\text{m}$ verantwortlich sein können. Da aufgrund der genannten Untersuchungen die Möglichkeit besteht, daß die Staubhüllen verschiedener Protosterne Diamanten enthalten, soll untersucht werden, ob die Infrarotspektren der Staubhüllen von Protosternen Absorptionsbanden des Diamantgitters präsolarer Diamanten zeigen.

Bei dem Versuch, die in Abb. 13.2 gezeigten Absorptionsbanden präsolarer Diamanten in den von *Schutte et al.* (1991), *d'Hendecourt et al.* (1996) und *Lacy et al.* (1998) veröffentlichten Infrarotspektren verschiedener Protosterne wiederzufinden, treten jedoch mehrere Probleme auf:

Alle Infrarotspektren von Protosternen zeigen eine breite, durch Silikate verursachte Absorptionsbande zwischen 1250 und 769 cm^{-1} ($8\text{--}13 \mu\text{m}$) mit einem Maximum bei $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ ($9,8 \mu\text{m}$). Eine einzelne Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} ($8,85 \mu\text{m}$) ist nicht zu erkennen. Lediglich das bei *Lacy et al.* (1998) in Abb. 1 dargestellte Infrarotspektrum des Protosterns NGC 7538 IRS 9 zeigt neben einer Absorptionsbande bei 1110 cm^{-1} eine leicht erhöhte Absorption bei 1130 cm^{-1} .

Die Staubkörner in dichten Molekülwolken und in den Staubhüllen der Protosterne sind aller Voraussicht nach von einem Eismantel umgeben (*Dorschner und Henning* 1995; *Sandford* 1996). Untersuchungen von *Schutte et al.* (1991) und *Allamandola et al.* (1992) zeigen, daß ein Teil dieser Eishüllen aus gefrorenem Methanol (CH_3OH) bestehen könnte. Methanoleis zeigt Absorptionsbanden bei 3254 , 2942 , 2827 , 1460 , 1410 , 1128 , 1026 und 695 cm^{-1} bzw. $3,07$, $3,38$, $3,54$, $6,85$, $7,09$, $8,87$, $9,75$ und $14,39 \mu\text{m}$ (*Schutte et al.* 1991). Die Lage der durch die Biegeschwingung von CH_3 -Gruppen verursachte Absorptionsbande bei $8,87 \mu\text{m}$ (1128 cm^{-1}) ist fast identisch mit der Lage der stärksten stickstoffinduzierten Absorptionsbande der präsolaren Diamanten bei 1130 cm^{-1} ($8,85 \mu\text{m}$). Daher ist es sehr schwierig zu bestimmen, ob ein Absorptionspeak an dieser Stelle des Infrarotspektrums eines Protosterns von Methanoleis oder von präsolaren Diamanten verursacht wird.

Höchstwahrscheinlich von Methanoleis verursachte Absorptionsbanden bei 2825 , 2600 , 2540 , 1460 , 1128 und 1026 cm^{-1} bzw. $3,54$, $3,85$, $3,94$, $6,85$, $8,87$ und $9,74 \mu\text{m}$ wurden in den Protosternen NGC 7538 IRS 9, W33A, W3 IRS 5, S140 IRS 1 und GL 2136 beobachtet (*Al-*

lamandola et al. 1992; *Skinner* 1992). Allerdings stimmen die Intensitätsverhältnisse der in den Infrarotspektren der Protosterne beobachteten Banden nicht mit den Intensitätsverhältnissen der Absorptionsbanden von Methanoleis im Labor überein (*Schutte et al.* 1991; *Skinner* 1992). Daher ist unklar, wie groß der Anteil des Methanoleises in den Staubhüllen dieser Protosterne ist. Sind Diamanten für einen Teil der Intensität der Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} ($8,85\text{ }\mu\text{m}$) verantwortlich, könnte der Anteil des Methanoleises in den Staubhüllen von Protosternen noch geringer sein als durch *Schutte et al.* (1991) berechnet.

Die etwas schwächeren stickstoffinduzierten Absorptionsbanden präsolarer Diamanten bei $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ($7,69\text{ }\mu\text{m}$) und 1344 cm^{-1} ($7,44\text{ }\mu\text{m}$) konnten in den hier untersuchten Spektren von Protosternen nicht beobachtet werden.

In den Infrarotspektren eines Protosterns (W33A) wurden auch Absorptionsbanden mit schwächerer Intensität bei $4,6$ und $4,9\text{ }\mu\text{m}$ gefunden (*Larson et al.* 1985). Bislang ist noch ungeklärt, welche Substanz oder welche Substanzen für die Absorptionsbanden bei $4,62$ (2165 cm^{-1}) und $4,90\text{ }\mu\text{m}$ (2041 cm^{-1}) verantwortlich sind (*Larson et al.* 1985; *Pendleton et al.* 1999). Daher ist es nicht ausgeschlossen, daß die drei stärksten Mehr-Phononen-Absorptionsbanden präsolarer Diamanten bei 2174 cm^{-1} ($4,60\text{ }\mu\text{m}$), 2049 cm^{-1} ($4,88\text{ }\mu\text{m}$) und 2024 cm^{-1} ($4,94\text{ }\mu\text{m}$) die im Spektrum des Protosterns W33A gemessenen Absorptionsbanden bei $4,6$ und $4,9\text{ }\mu\text{m}$ verursachen. Gegen diese Theorie spricht jedoch die geringe Intensität der Mehr-Phononen-Banden von Diamanten im allgemeinen und die Tatsache, daß sich die Absorptionsbande bei $4,90\text{ }\mu\text{m}$ auch bei hohen Auflösungen nicht in zwei Banden aufspaltet (*Larson et al.* 1985). *Palumbo et al.* (1995) ordnen die Absorptionsbande bei $4,9\text{ }\mu\text{m}$ den Streckschwingungen der C=O-Doppelbindungen in Kohlenstoffoxidsulfid-Molekülen ($\text{O}=\text{C}=\text{S}$) zu, führen allerdings keine weiteren Absorptionsbanden an, die diese Theorie stützen könnten.

13.2.2. Diamanten in den Überresten von Supernovaexplosionen?

In Abschnitt 12.4.1 im vorherigen Kapitel über die Entstehung präsolarer Diamanten wurde die Möglichkeit vorgestellt, daß präsolare Diamanten in den Überresten einer Supernovaexplosion entstanden sein könnten.

Die Überreste einer Supernova sind daran zu erkennen, daß sie sich mit hohen Geschwindigkeiten bewegen, wobei sich die Geschwindigkeit der Gaswolken anhand der Dopplerverschiebungen ihrer Emissionslinien, insbesondere der Ca-II-Linie ablesen läßt (*Seab und Shull* 1983; *Scheffler und Elsässer* 1990). Entsprechende Ca-II-Linien wurden entlang der Sichtlinie der Sterne HD 47240 und HD 72350 gemessen (*Seab und Shull* 1983). Der Stern HD 47240, ein Überriese (Spektraltyp B1 Ib), befindet sich hinter den Überresten der Monoceros-Supernova, auch „Mon Loop“ genannt. Der Stern HD 72350, ein Unterriese (Spektraltyp B5 IV), liegt hinter den Überresten einer Supernova im Sternbild Vela. Mit dem „International Ultraviolet Explorer“ (IUE) im Bereich von 185 bis 335 nm gemessene Ultravioletspektren dieser Sterne zeigen keine Absorptionsbande bei 270 nm, wie sie die im Labor untersuchten präsolaren Diamanten zeigen. Allerdings ist dieser Teil der Spektren stark verrauscht, daher kann die Existenz einer Absorptionsbande mit geringer Intensität bei 270 nm auch nicht ausgeschlossen werden (*Seab und Shull* 1983). Ein starker Anstieg der Absorption nahe der Ab-

sorptionskante präsolarer Diamanten bei 240 nm ist zwar zu erkennen, dieser kann allerdings auch Teil der breiten Absorptionsbande bei ~ 220 nm sein.

Zu den Infrarotspektren von Supernovaüberresten schreiben *Arendt et al.* (1999): Die Infrarotspektren von Supernovaüberresten werden bestimmt durch die thermische Emission der durch die Stoßfronten erwärmten Staubteilchen. Dabei handelt es sich zumeist um den gleichen Staub, wie er auch im interstellaren Medium beobachtet wird, der durch die Stoßfronten der Supernovaexplosion etwas zusammengeschoben wurde. Nur die Überreste von sehr jungen Supernovaexplosionen wie zum Beispiel die der Cassiopeia-A- oder der 1987-A-Supernovaexplosion bieten die Möglichkeit, Staubkörner, die sich im Rahmen der Supernovaexplosion gebildet haben, zu beobachten, bevor sie sich mit dem Staub des interstellaren Mediums vermischen.

Die von *Arendt et al.* (1999) veröffentlichten, mit Hilfe des Satelliten ISO (ISO = Infrared Space Observatory) gemessenen Infrarotspektren von Cassiopeia-A zeigen im Spektralbereich von $2500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ($4\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$), in dem die für Diamanten charakteristischen Absorptionsbanden auftreten, nur eine geringe Intensität. In diesem Spektralbereich sind weder starke Emissions- noch intensive Absorptionsbanden zu beobachten. Die stärkste Absorptionsbande der präsolaren Diamanten bei 1130 cm^{-1} ($8,85\text{ }\mu\text{m}$) würde in den von *Arendt et al.* (1999) veröffentlichten Infrarotspektren der Überreste von Cassiopeia-A je nach der für das jeweilige Spektrum bestimmten Geschwindigkeit der Staubkörner zu etwas höheren oder niedrigeren Wellenlängen hin verschoben sein. Bei den entsprechenden Wellenlängen konnte jedoch keine erhöhte Emission oder Absorption aufgrund der Anwesenheit von Diamanten in den Supernovaüberresten festgestellt werden. Auch von den anderen in Tab. 13.1 aufgeführten für präsolare Diamanten typischen Banden ist in den von *Arendt et al.* (1999) veröffentlichten Infrarotspektren nichts zu sehen.

13.2.3. Diamanten in den zirkumstellaren Staubhüllen von AGB-Sternen?

Auch bei den AGB-Sternen handelt es sich, wie in Abschnitt 12.4.2 im vorherigen Kapitel beschrieben, um eine mögliche Quelle für präsolare Diamanten. Deshalb soll überprüft werden, ob die Spektren von Kohlenstoffsternen oder genauer die Spektren der zirkumstellaren Staubwolken um diese Riesensterne die Absorptionsbanden präsolarer Diamanten zeigen.

Aus einer von *Lodders und Fegley* (1997) zusammengestellten Übersicht über die Kohlenstoff zu Sauerstoffverhältnisse in den Atmosphären von AGB-Sternen geht hervor, daß die in den Atmosphären von Sternen mit dem Spektraltyp S, C-N und C-J beobachteten C/O-Verhältnisse in dem Bereich zwischen 0,82 und 1,33 liegen, in welchem von *Bachmann et al.* (1991) Diamantwachstum beobachtet wurde. Die Spektren von S-Sternen weisen Silikatbanden auf und zeigen ein C/O-Verhältnis von 0,6-1. Die Spektren von C-J-Sternen zeigen manchmal ebenfalls Silikatbanden, sie gehören aber trotzdem zusammen mit den C-N-Sternen zu den schon in Abschnitt 12.4.2 beschriebenen Kohlenstoffsternen. C-J- und C-N-Sterne zeigen C/O-Verhältnisse von $\sim 1,15$ (*Lodders und Fegley* 1997). Neben den Spektren von AGB-Sternen des Spektraltyps S, C-N und C-J sollen im folgenden auch die Spektren von Post-AGB-Sternen und Planetarischen Nebeln betrachtet werden. Als Planetarische Nebel werden

Objekte bezeichnet, die sich in einem noch späteren Entwicklungsstadium als die Post-AGB-Sterne befinden. Sie verlieren nicht mehr soviel Masse wie die AGB- und Post-AGB-Sterne, sind jedoch noch von einer dichten Staubhülle umgeben, die sich allerdings nach und nach verliert. Im Innern eines Planetarischen Nebels befindet sich ein Weißer Zwerg (*Scheffler und Elsässer* 1990). Von den Post-AGB-Sternen wird angenommen, daß sie die Übergangsform zwischen den AGB-Sternen und den Planetarischen Nebeln darstellen (*Justtanont et al.* 1996).

Ein Vergleich der von *Justtanont et al.* (1996) veröffentlichten Infrarotspektren verschiedener Post-AGB-Sterne (IRAS 22272+5435, IRAS 04296+3429, IRAS 07134+1005, SAO 163075, IRAS 05341+0852, GL 2688, GL 618) mit dem für präsolare Diamanten bestimmten Infrarotspektrum in Abb. 13.2 zeigt, daß keines dieser Spektren eine erhöhte Absorption oder Emission bei 1130 cm^{-1} ($8,85\text{ }\mu\text{m}$), der stärksten Absorptionsbande präsolarer Diamanten im infraroten Spektralbereich, aufweist. Auch die mit Hilfe des IUE-Satelliten (IUE = International Ultraviolet Explorer) gemessenen und von *Buss et al.* (1989) veröffentlichten UV-Spektren der kohlenstoffreichen Post-AGB-Sterne HD 89353 (auch HR 4049 genannt) und HD 213985 zeigen keine stickstoffinduzierte Absorptionsbande präsolarer Diamanten bei 270 nm.

Dagegen zeigt ein von *Justtanont et al.* (1996) veröffentlichtes Infrarotspektrum des Planetarischen Nebels He 2-447 eine Emissionsbande bei $8,9\text{ }\mu\text{m}$. Das Infrarotspektrum dieses Sterns ist typisch für einen Stern, dessen Spektrum auch eine dem SiC zugeordnete breite Emissionsbande bei $\sim 11,2\text{ }\mu\text{m}$ aufweist (*Justtanont et al.* 1996). Ein ebenfalls von *Justtanont et al.* (1996) veröffentlichtes Infrarotspektrum des Planetarischen Nebels IRAS 21282+5050, zeigt dagegen keine Emissionsbande bei $8,9\text{ }\mu\text{m}$, sondern eine zu kürzeren Wellenlängen hin verschobene Bande bei $8,6\text{ }\mu\text{m}$. Das Spektrum des Planetarischen Nebels IRAS 21282+5050 ist typisch für einen Stern, der die sogenannten Unidentifizierten Infraroten Banden (UIB) bei $3,3$, $6,2$, $7,7$, $8,6$ und $11,3\text{ }\mu\text{m}$ zeigt (*Justtanont et al.* 1996). *Beintema et al.* (1996) zeigen, daß die UIB wahrscheinlich von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen verursacht werden. Die von ihnen veröffentlichten Spektren des Post-AGB-Sterns HR 4049 und der Planetarischen Nebel IRAS 21282+5050 und NGC 7027 zeigen ebenfalls nur die Emissionsbanden nahe $\sim 8,6\text{ }\mu\text{m}$ und keine Emissionsbande bei $8,85\text{ }\mu\text{m}$.

Ein Vergleich des Infrarotspektrums präsolarer Diamanten mit den von *Speck et al.* (1997) veröffentlichten Infrarotspektren von 32 Kohlenstoffsternen ergab, daß die Spektren der Sterne IRAS 02408+5458, V Hya, AFGL 2477 AFGL 2494, V Cyg, AFGL 5625 und TX Psc eine Emissionsbande bei $8,85\text{ }\mu\text{m}$ zeigen. Die Spektren der Sterne UV Aur und CIT 6 weisen an dieser Stelle des Spektrums eine Absorptionsbande auf. Für die meisten dieser Spektren bestimmten *Speck et al.* (1997) auch die entsprechende Schwarzkörpertemperatur. Von den sieben Spektren, die eine Emissionsbande bei $8,85\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, haben vier (IRAS 02408+5458, AFGL 2477, AFGL 2494, AFGL 5625) eine Schwarzkörpertemperatur kleiner 773 K ($< 500^\circ\text{C}$), zwei (V Hya, V Cyg) eine höhere, und für ein weiteres Spektrum (TX Psc) konnte keine Schwarzkörpertemperatur bestimmt werden. Die Untersuchungen zur Hitzebeständigkeit präsolarer Diamanten in Kapitel 11 zeigten, daß die präsolaren Diamanten im Vakuum bis zu einer Temperatur von 500°C stabil waren. Die für das Infrarotspektrum des Sterns V Hya bestimmte Schwarzkörpertemperatur von 865 K (592°C) liegt etwas über der in Kapitel 11 bestimmten Grenze der Hitzebeständigkeit präsolarer Diamanten. Die für das Spektrum des Sterns V Cyg errechnete Schwarzkörpertemperatur von 1500 K (1227°C) liegt erheblich über dieser Stabilitätsgrenze. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich

durch die oxidierte Oberfläche die präsolaren Diamanten schon bei geringeren Temperaturen in Kohlenstoffzwiebeln umwandeln, als das bei Diamanten ohne Sauerstoff an der Oberfläche der Fall ist. So beginnen zum Beispiel irdische Diamanten mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern in chemisch inerte Atmosphäre erst bei Temperaturen von etwas über 1500°C zu graphitisieren (*Field* 1997). Daher ist es nicht ausgeschlossen, daß die im Spektrum des Sterns V Cyg beobachtete Emissionsbande bei $8,85\text{ }\mu\text{m}$ von Diamanten verursacht wird. Zwei weitere Infrarotspektren, denen von *Speck et al.* (1997) eine hohe Schwarzkörpertemperatur zugeordnet wurde (T_{BB} von CIT 6 = 1100 K, T_{BB} von UV Aur = 1500 K), zeigen Absorptionsbanden bei $8,85\text{ }\mu\text{m}$. Diese könnten von diamanthaltigem Staub im Vordergrund der Sterne verursacht werden.

Der Vergleich des in Abb. 13.2 gezeigten Infrarotspektrums präsolarer Diamanten mit den in den Arbeiten von *Beintema et al.* (1996), *Justtanont et al.* (1996) und *Speck et al.* (1997) veröffentlichten Infrarotspektren verschiedener AGB-Sterne, Post-AGB-Sterne und Planetarischer Nebel zeigt, daß die Infrarotspektren einiger AGB-Sterne und eines Planetarischen Nebels eine Absorptions- bzw. Emissionsbande bei $8,85\text{ }\mu\text{m}$ (1130 cm^{-1}) aufweisen. Das Auftreten dieser Bande scheint stark vom Kohlenstoffgehalt der zirkumstellaren Staubwolke abzuhängen. Ist dieser sehr hoch, das heißt, wenn das entsprechende Objekt starke „unidentifizierte“ Infrarotbanden (UIB) zeigt, weist das entsprechende Spektrum keine von Diamanten verursachte Absorptions- oder Emissionsbande bei $8,85\text{ }\mu\text{m}$ (1130 cm^{-1}) auf. Diese Beobachtung stimmt mit der Erkenntnis von *Bachmann et al.* (1991) überein, daß bei hohen C/O-Verhältnissen keine Diamanten, sondern andere Kohlenstoffverbindungen gebildet werden.

13.2.4. Diamanten im interstellaren Medium?

Ein Vergleich der beobachteten Energieverteilungen in den Spektren zweier Sterne gleichen Spektraltyps, von denen der erste mindestens einige hundert Parsec, der zweite hingegen weniger als 50 pc entfernt ist, ergibt, daß das Verhältnis der Strahlungsflüsse $F_1(\lambda)/F_2(\lambda)$ in der Regel mit der Wellenlänge λ abnimmt. Aus der Annahme, daß beide Sterne tatsächlich die gleiche relative spektrale Energieverteilung besitzen, folgt eine Zunahme der interstellaren Extinktion mit abnehmender Wellenlänge. Das kürzerwellige Licht wird stärker geschwächt als das langwellige rote Licht, es resultiert eine Verfärbung des weiter entfernten Sterns, genauer: eine Rötung (*Scheffler* 1988). Diese Schwächung des Lichts entfernter Sterne wird durch Wolken aus Staub verursacht, die sich in der Sichtlinie befinden. Sie wird als interstellare Extinktion bezeichnet (*Unsöld und Baschek* 1988). Die Gas- und Staubwolken werden als interstellares Medium (ISM) bezeichnet, da sie sich zwischen den Sternen befinden. Im folgenden sollen nur Spektren des diffusen interstellaren Mediums betrachtet werden und nicht des sogenannten dichten interstellaren Mediums, da es sich bei diesem Ausdruck um eine andere Bezeichnung für die im Abschnitt 13.2.1 erwähnten Molekülwolken handelt.

Eine genaue Analyse der Extinktionsspektren von mehr als zwanzig Sternen durch *Greenberg und Chlewicki* (1983) zeigte, daß es einen Zusammenhang zwischen der Intensität der Absorptionsbande bei $\sim 220\text{ nm}$ und der Stärke der Extinktion im sichtbaren Bereich des Lichtes gibt. Daher ist es möglich, daß sowohl die Absorptionsbande bei 220 nm als auch die Extinktion im sichtbaren Spektralbereich von der gleichen Staubeilchenpopulation verursacht wird. *Greenberg und Chlewicki* (1983) kamen jedoch auch zu dem Schluß, daß die Extinktion

des fernen ultravioletten Licht wahrscheinlich von einer anderen Population von Staubteilchen verursacht. Sowohl die Staubteilchen, welche die Absorptionsbande bei ~ 220 nm verursachen, als auch die Staubteilchen, die die Extinktion im FUV verursachen, haben einen mittleren Korndurchmesser von ≤ 10 nm (Greenberg und Chlewicki 1983).

Schon 1969 gab es Überlegungen von Saslaw und Gaustad, daß die Extinktion im ultravioletten Spektralbereich bei Wellenlängen < 230 nm von Diamantstaub verursacht werden könnte, da Diamant jenseits von 230 nm sehr stark absorbiert. Allerdings war zu diesem Zeitpunkt nicht klar, ob es außerhalb des Sonnensystems Diamanten gibt, und so war diese Hypothese eine von vielen. Nach der Entdeckung der nanometergroßen präsolaren Diamanten durch Lewis et al. (1987) wurden von Duley (1995) und Wickramasinghe und Hoyle (1998) neue Berechnungen durchgeführt, ob und in welcher Menge Diamanten im diffusen ISM vorkommen können. Duley (1995) kam zu dem Schluß, daß Diamanten im diffusen ISM vorhanden sein können, allerdings in geringeren Konzentrationen als in Molkülwolken. Trotzdem könnten in dem Fall, daß präsolare Diamanten tatsächlich für die interstellare Extinktion im ultravioletten Spektralbereich verantwortlich sind, die entsprechenden Extinktionsspektren des ISM auch die vom Stickstoff in den Diamanten verursachte Absorptionsbande bei 270 nm zeigen.

Eine Untersuchung der von Fitzpatrick und Massa (1990) veröffentlichten Extinktionsspektren von 78 mit Hilfe des IUE-Satelliten (IUE = International Ultraviolet Explorer) gemessenen Sternspektren zeigt, daß zwei der dort veröffentlichten Spektren (die Spektren der Sterne HD 193322 und Trumpler 14 No. 21) neben der Absorptionsbande bei 220 nm möglicherweise eine schwache Absorptionsbande bei 270 nm aufweisen (siehe Abb. 13.3). Die Analyse der von Megier et al. (1997) veröffentlichten, ebenfalls mit Hilfe des IUE-Satelliten gemessenen Extinktionsspektren von 51 Sternen ergab weitere fünf Spektren (die Spektren der Sterne HD 52721, HD 53623, HD 54306, HD 148605 und HD 168785), die neben der Absorptionsbande bei 220 nm eine schwache Absorptionsbande bei 270 nm ($3,7\mu\text{m}^{-1}$) auf-

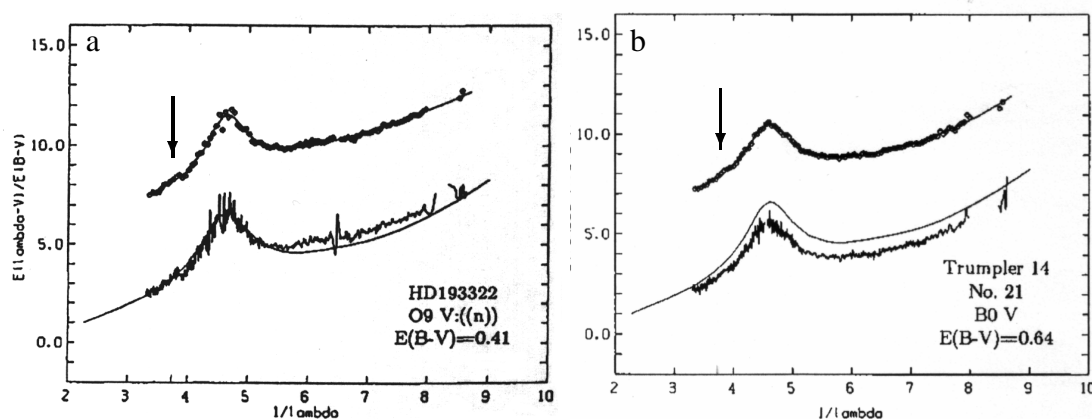


Abbildung 13.3.: Mit dem IUE gemessene UV-Spektren der Sterne HD 193322 und Trumpler 14 No. 21 aus der Veröffentlichung von Fitzpatrick und Massa (1990). Die möglicherweise von stickstoffhaltigen Diamanten herrührenden schwachen Absorptionsbanden bei 270 nm sind mit einem Pfeilen gekennzeichnet.

weisen. Die von *Fitzpatrick und Massa* (1990) und *Megier et al.* (1997) veröffentlichten mit dem IUE-Satelliten gemessenen Extinktionsspektren sind allerdings umfangreichen Korrekturen unterworfen worden, um überhaupt aussagefähige Spektren zu gewinnen. Daher könnte es sich bei den in den Spektren der Sterne HD 193322, Trumpler 14 No. 21, HD 52721, HD 53623, HD 54306, HD 148605 und HD 168785 beobachteten schwachen Absorptionsbanden bei 270 nm auch um Artefakte dieser Korrekturen handeln. Ob es zwischen den sieben eine Absorptionsbande bei 270 nm aufweisenden Objekten noch andere Zusammenhänge gibt, ist ebenfalls unklar.

13.3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit war es leider nicht möglich, interessante stellare oder interstellare Objekte direkt zu beobachten. Daher mußten für den Versuch, die in Tab. 13.1 beschriebenen Absorptionsbanden präsolarer Diamanten in den Spektren verschiedener stellarer oder interstellarer Objekte wiederzufinden, die Veröffentlichungen anderer Autoren verwendet werden. Weil sich diese Veröffentlichungen zumeist nicht mit präsolaren Diamanten beschäftigen, sondern nur zufällig ein Spektrum eines interessanten Objektes im richtigen Spektralbereich enthalten, ist die Zahl der für diesen Zweck benutzbaren Veröffentlichungen zu jedem Objekt sehr unterschiedlich.

Im Verlauf des Versuchs, die Absorptionsbanden der präsolaren Diamanten in den Spektren verschiedener stellarer und interstellarer Objekte wiederzufinden, wurden die Spektren von Protosternen, von Supernovaüberresten, von Kohlenstoffsternen und des diffusen interstellaren Mediums untersucht. Allerdings war es sehr schwierig, die Absorptionsbanden präsolarer Diamanten in den Spektren verschiedener mit Staubhüllen oder Staubwolken in Zusammenhang stehender stellarer oder interstellarer Objekte wiederzufinden. Die vom Diamantgitter selbst erzeugten Mehr-Phononen-Absorptionsbanden sind äußerst schwach und daher nur sehr schwer zu beobachten. Die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden sind zwar erheblich intensiver, liegen aber in Bereichen des Spektrums, in denen auch andere Substanzen sehr stark absorbieren. So können zum Beispiel die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden präsolarer Diamanten im infraroten Spektralbereich von den Absorptionsbanden verschiedener Silikate überdeckt werden. Silikatverbindungen werden für die breite in verschiedenen Objekten beobachtete Absorptionsbande zwischen 1250 und 769 cm^{-1} ($8\text{--}13\text{ }\mu\text{m}$) verantwortlich gemacht (*Dorschner und Henning* 1995). Auch das in einigen kalten Objekten beobachtete Methanoleis kann mit seinen Absorptionsbanden bei 3254 , 2942 , 2827 , 1460 , 1410 , 1128 , 1026 und 695 cm^{-1} ($3,07$, $3,39$, $3,54$, $6,85$, $7,09$, $8,87$, $9,75$ und $14,39\text{ }\mu\text{m}$) (*Schutte et al.* 1991) einige der stickstoffinduzierten Absorptionsbanden präsolarer Diamanten überdecken. Am stärksten absorbieren die präsolaren Diamanten im ultravioletten Spektralbereich. Doch auch hier konnten sie nicht eindeutig identifiziert werden. Zwar zeigen einige der mit dem International Ultraviolet Explorer (IUE) gemessenen UV-Spektren möglicherweise neben der Absorptionsbande bei 217 nm eine zusätzliche Absorptionsbande bei 270 nm . Die Intensität dieser Bande ist jedoch sehr gering, so daß diese Identifikation nicht völlig sicher ist.

14. Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe einer genauen Analyse der im infraroten und ultravioletten Spektralbereich gemessenen Spektren von präsolaren Diamanten aus den Meteoriten Murchison und Allende konnte das generelle Absorptionsverhalten der präsolaren Diamanten bestimmt werden. Es war jedoch nicht möglich, den Einfluß der Oberfläche auf das Absorptionsverhalten der präsolaren Diamanten zu berücksichtigen. Die wegen der geringen Korngröße der Diamanten relativ große Oberfläche beeinflusst die optischen Eigenschaften, da sich an ihr funktionelle Gruppen anlagern, die insbesondere im infraroten Spektralbereich absorbieren. Allerdings ergab die Analyse der Infrarotmessungen auch, daß die Oberfläche der präsolaren Diamanten aufgrund des chemisch sehr aggressiven Isolierungsprozesses stark verändert ist. Das Infrarotspektrum der aus den Meteoriten isolierten Diamanten hat wahrscheinlich nur noch wenig Ähnlichkeit mit einem Infrarotspektrum von präsolaren Diamanten, deren Oberfläche nicht durch einen chemischen Isolierungsprozeß verändert wurde. Über Menge und chemische Zusammensetzung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche von präsolaren Diamanten vor dem chemischen Isolierungsprozeß können nur Vermutungen angestellt werden.

Bei den Untersuchungen mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop war es erstmals möglich, die präsolaren Diamanten direkt im unveränderten Meteoritenmaterial zu beobachten. Es konnte keine besondere Umrandung der Diamanten mit anderen Mineralen festgestellt werden. Auch eine eindeutige Häufung der Diamanten in bestimmten Umgebungen wurde nicht beobachtet. Die Diamanten scheinen relativ gleichmäßig über den Meteoriten verteilt zu sein, was darauf hinweist, daß die Diamanten schon vor der Entstehung des restlichen Meteoritenmaterials existierten und bei der Bildung des Meteoriten mit dem Meteoritenmaterial vermischt wurden. Das Erwärmen präsolarer Diamanten bei gleichzeitiger Beobachtung unter dem hochauflösenden Elektronenmikroskop zeigte, daß die Diamanten bis zu einer Temperatur von 500°C beständig sind. Bei höheren Temperaturen beginnen sie, sich in sogenannte „Kohlenstoffzwiebeln“ umzuwandeln. Gleichzeitig entweichen entweder durch diese Umwandlung oder durch die völlige Zerstörung von präsolaren Diamanten erhebliche Mengen Gas. Dabei handelt es sich hauptsächlich um eine Mischung aus CO, N₂ und CO₂. Aber auch die mit „P3“ bezeichnete Edelgasphase wird bei diesen Temperaturen freigesetzt.

Die Untersuchung der elektronenparamagnetischen Resonanz zeigte, daß die präsolaren Diamanten den durch Wasserstoffatome verursachten sogenannten H1-Defekt aufweisen. Das deutet darauf hin, daß die Diamanten in einer wasserstoffreichen Umgebung entstanden sind, und läßt es plausibel erscheinen, daß die Oberfläche der präsolaren Diamanten vor der Isolierung der Diamanten aus den Meteoriten mit wasserstoffhaltigen funktionellen Gruppen besetzt war.

Zwischen 6000 und 50 cm^{-1} ($1,67\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$) und $200\text{-}600\text{ nm}$ ($0,2\text{-}0,6\text{ }\mu\text{m}$) sollte das Absorptionsspektrum präsolarer Diamanten mit chemisch unveränderter Oberfläche daher folgende Absorptionsbanden zeigen:

- Da es sich, wie die Analyse der UV-Spektren ergab, bei den präsolaren Diamanten um Typ-Ib-Diamanten handelt, zeigen sie stickstoffinduzierte Absorptionsbanden, sowohl im infraroten als auch im ultravioletten Spektralbereich des Lichts. Diese treten bei den Wellenlängen 1130 ($8,85\text{ }\mu\text{m}$), 1300 ($7,69\text{ }\mu\text{m}$), 1344 cm^{-1} ($7,44\text{ }\mu\text{m}$) und 270 nm ($0,27\text{ }\mu\text{m}$) auf. Die Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} ist die stärkste Absorptionsbande im Bereich des infraroten Lichtes. Die Bande bei 270 nm im Bereich des ultravioletten Lichtes zeigt allerdings eine noch intensivere Absorption. Sie ist ungefähr 45 mal stärker als die Absorptionsbande bei 1130 cm^{-1} (Chrenko *et al.* 1971) und damit die stärkste stickstoffinduzierte Absorptionsbande der präsolaren Diamanten.
- Die Absorptionskante der präsolaren Diamanten im Bereich des ultravioletten Lichts beginnt nicht bei 225 nm , wie es für reine Diamanten charakteristisch ist, sondern ist wegen des hohen Stickstoffgehalts der Diamanten zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Die genaue Lage der Bandkante ist abhängig von der Temperatur der Diamanten, vom Durchmesser der Diamanten und der Menge des in ihnen enthaltenen Stickstoffs. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen UV-Spektren wurden Absorptionskanten bei $\sim 240\text{ nm}$ beobachtet.
- Wie alle Diamanten sollten auch präsolare Diamanten die Mehr-Phononen-Absorptionsbanden des Diamantgitters bei 3676 cm^{-1} ($2,72\text{ }\mu\text{m}$), 3205 cm^{-1} ($3,12\text{ }\mu\text{m}$), 2532 cm^{-1} ($3,95\text{ }\mu\text{m}$), 2439 cm^{-1} ($4,10\text{ }\mu\text{m}$), 2174 cm^{-1} ($4,60\text{ }\mu\text{m}$), 2049 cm^{-1} ($4,88\text{ }\mu\text{m}$), 2024 cm^{-1} ($4,94\text{ }\mu\text{m}$) und 1970 cm^{-1} ($5,08\text{ }\mu\text{m}$) (Hardy und Smith 1961; Mecke und Langenbacher 1965) zeigen. Von den hier aufgezählten Absorptionsbanden haben die Banden bei 2024 , 2049 und 2174 cm^{-1} die höchste Intensität. Sie sind allerdings erheblich schwächer als die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden.
- Die Untersuchung der elektronenparamagnetischen Resonanz zeigt, daß präsolare Diamanten wasserstoffreich sind und in einer wasserstoffreichen Umgebung entstanden. Daher erscheint die Annahme von Allamandola *et al.* (1993) plausibel, daß die Oberfläche von präsolaren Diamanten im Weltraum von wasserstoffhaltigen Gruppen bedeckt ist.

Im Verlauf des Versuchs, die Absorptionsbanden der präsolaren Diamanten in den veröffentlichten Spektren verschiedener stellarer und interstellarer Objekte wiederzufinden, wurden die Spektren von leuchtkräftigen Protosternen, von Supernovaüberresten, von Kohlenstoffsternen und des diffusen interstellaren Mediums untersucht. Alle diese Objekte zeichnen sich dadurch aus, daß sie zum Teil aus Staub bestehen (wie das diffuse ISM oder die Supernovaüberreste) oder von Staubwolken umgeben sind (wie die Protosterne und die Kohlenstoffsterne) und daß zumindest ein Teil des Staubs aus Kohlenstoffverbindungen besteht.

Allerdings ist es sehr schwierig, die Absorptionsbanden präsolarer Diamanten in den Spektren verschiedener mit Staubhüllen oder Staubwolken in Zusammenhang stehender stel-

larer oder interstellarer Objekte wiederzufinden. Die vom Diamantgitter selbst erzeugten Mehr-Phononen-Absorptionsbanden sind äußerst schwach und daher nur sehr schwer zu beobachten. Die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden sind zwar erheblich intensiver, liegen aber in Bereichen des Spektrums, in denen auch andere chemische Verbindungen sehr stark absorbieren. So können zum Beispiel die stickstoffinduzierten Absorptionsbanden präsolarer Diamanten im infraroten Spektralbereich von den Absorptionsbanden verschiedener Silikate überdeckt werden. Silikatverbindungen werden für die breite in verschiedenen Objekten beobachtete Absorptionsbande zwischen 1250 und 769 cm^{-1} ($8\text{--}13\text{ }\mu\text{m}$) verantwortlich gemacht (*Dorschner und Henning* 1995). Auch das in einigen kalten Objekten beobachtete Methanoleis kann mit seinen Absorptionsbanden einige der stickstoffinduzierten Absorptionsbanden präsolarer Diamanten überdecken. Am stärksten absorbieren die präsolaren Diamanten im ultravioletten Bereich des Lichts. Doch auch hier konnten sie nicht eindeutig identifiziert werden. Zwar zeigen einige der mit dem International Ultraviolet Explorer (IUE) gemessenen UV-Spektren möglicherweise eine Absorption bei 270 nm, diese Spektren sind jedoch stark verrauscht, so daß keine eindeutige Identifizierung möglich ist.

Für die Zukunft wären daher die Messung von weniger verrauschten ultravioletten Absorptionsspektren von stellaren oder interstellaren Objekten interessant, die mit großer Wahrscheinlichkeit Diamantstaub enthalten oder von Diamantstaub umgeben sind, um diese Spektren auf die von den präsolaren Diamanten verursachte Absorptionsbande bei 270 nm und die Bandkantenabsorption bei Wellenlängen von $>225\text{ nm}$ hin zu untersuchen. Ein weiteres Projekt wäre die Analyse der Lumineszenzeigenschaften präsolarer Diamanten, um ihr Lumineszenzspektrum mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen, wie das in dieser Arbeit für ihr Absorptionsspektrum durchgeführt wurde. Eine solche Untersuchung würde zu weiteren Erkenntnissen über die Gitterbaufehler der präsolaren Diamanten und die daraus folgenden optischen Eigenschaften führen.

Zusätzlich wären weitere Heizexperimente interessant, die genaueren Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Edelgasgehalt und -zusammensetzung und der Hitzebeständigkeit der präsolaren Diamanten geben könnten. Aus dem einen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Heizversuch im Edelgasmassenspektrometer konnten keine schlüssigen Informationen darüber gewonnen werden, ob es sich bei den präsolaren Diamanten um eine einheitliche Diamantenpopulation oder um eine Mischung aus verschiedenen Diamantenpopulationen mit vielleicht sehr unterschiedlichen Ursprungsorten handelt.

A. Mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Meteorite

A.1. Murchison

Die mineralogische Zusammensetzung des Meteoriten Murchison nach *Fuchs et al.* 1973; *Bernatowicz et al.* 1991; *Bühler* 1992; *Virag et al.* 1992; *Buseck und Hua* 1993; *Nittler et al.* 1995; *Daulton et al.* 1996. Minerale, die mehr als 1 Gew.% der Meteoritenmasse ausmachen sind fett gedruckt.

- Chloride
 - Halit NaCl, Sylvin KCl.
- Hydroxide
 - Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Goethit FeOOH .
- Karbide
 - Siliziumkarbid SiC, Titankarbid TiC.
- Karbonate
 - Aragonit CaCO_3 , Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, **Kalzit** CaCO_3 .
- Kohlenstoff
 - Diamant C, Lonsdaleit C, Graphit C.
 - **Organische Verbindungen** (Aromate, heteroaromatische und hydroaromatische Ringe, Methylen-Ketten, Ether, Biphenyl-Gruppen, Aminosäuren, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Karbonsäuren, Amine, Amide, Alkohole, Stickstoffheterozyklen, Carbonylverbindungen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Kerogen).
- Metalle
 - Kamazit Fe (α -Eisen), Taenit Fe-Ni (Mischkristall).
- Nitride
 - Siliziumnitrid Si_3N_4 .

- Oxalate
 - Whewellit $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Oxide
 - Hibonit $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, Korund Al_2O_3 , Perowskit CaTiO_3 .
 - Spinelle (Chromit FeCr_2O_4 , Magnetit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, Spinell MgAl_2O_4).
- Phosphide
 - Schreibersit $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$.
- Silikate
 - Grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, Melilith $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$, **Olivin** $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$.
 - **Pyroxene** (Fassait $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6]$, Klinopyroxen $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, Orthopyroxen $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$).
 - **Schichtsilikate**
 - * **Alumoserpentin-Reihe (Septechlorite)**
 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{6-x}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_x[\text{Al}_y\text{Si}_{4-y}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
 - * **Antigorit** $\text{Mg}_{48}[\text{Si}_{34}\text{O}_{85}](\text{OH})_{62}$
 - * **Chrysotil** $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
 - * **Cronstedtit** $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
 - * **Greenalith** $\text{Fe}_{4.5}^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
 - Silikatisches Glas (77% SiO_2 , 14% Al_2O_3 , 9% CaO , < 1% Na_2O , K_2O)
- Sulfate
 - **Gips** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Sulfide
 - Mackinawit (auch Valeriit) $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$, Pentlandit $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, Pyrrhotin Fe_{1-x}S , Troilit FeS .

A.2. Allende

Die mineralogische Zusammensetzung des Meteoriten Allende nach *Clarke et al.* 1970; *Lumpkin* 1981; *Bühler* 1992; *Buseck und Hua* 1993; *Krot et al.* 1995; *Daulton et al.* 1996. Minerale, die mehr als 1 Gew.% der Meteoritenmasse ausmachen sind fett gedruckt.

- Karbide
 - Siliziumkarbid SiC

- Kohlenstoff
 - Diamant C, Lonsdaleit C, Graphit C.
 - Organische Verbindungen (Aromate, heteroaromatische und hydroaromatische Ringe, Methylen-Ketten, Ether, Biphenyl-Gruppen, Aminosäuren, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Karbonsäuren, Amine, Amide, Alkohole, Stickstoffheterozyklen, Carbonylverbindungen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Kerogen)
- Metalle
 - **Awaruit** Ni_3Fe , Kamazit ($\alpha\text{-Fe}$), Kupfer Cu.
- Oxide
 - Hibonit $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, Perowskit CaTiO_3 .
 - **Spinelle** (Chromit FeCr_2O_4 , Hercynit FeAl_2O_4 , Magnetit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, Spinell MgAl_2O_4).
- Silikate
 - Anorthit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$, **Gehlenit** $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$, Melilith $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$, Nephelin $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$, Sodalith $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{Cl}$.
 - Granate (Andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$, **Grossular** $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$).
 - **Olivin** $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$
 - **Pyroxene: Diopsid** $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, **Enstatit** $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, **Fassait** $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6]$, **Ferroaugit** $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6]$, **Hypersthen** $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$.
 - Schichtsilikate: Clintonit $\text{Ca}(\text{Mg}_{2,5}, \text{Al}_{0,3})[\text{Si}_{1,6}, \text{Al}_{2,4}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, Illit $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$, Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, Margarit $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, Montmorillonit $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}](\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Na-Phlogopit $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$, Saponit $(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_{0,3}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
 - Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$
- Sulfide
 - **Pentlandit** $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, **Troilit** FeS .

B. Grundlagen verschiedener Berechnungen

B.1. Extraktion der Diamanten: Berechnung der Korngrößen im Bodensatz

Mit Hilfe des Gesetzes von Stokes ist es möglich, die Korngröße der Körner abzuschätzen, die durch abstehenlassen oder zentrifugieren einer Probe nach unten sinken. Dabei wird angenommen, daß die Körner kugelförmig sind. Die Formel dafür lautet:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot s}{2 \cdot \rho \cdot g \cdot t}}$$

mit r = Kornradius [cm], η = Viskosität [$\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$], s = mittl. Abstand der Körner zum Gefäßboden [cm], ρ = Dichtedifferenz $\rho_{\text{Korn}} - \rho_{\text{Lösung}}$ [g cm^{-3}], g = Beschleunigung der Körner [cm s^{-2}] und t = Zeit [s].

Für die Berechnungen verwendet wurden folgende Werte: $\eta = 0,0165 \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Viskosität von Wasser); $s = 5 \text{ cm}$; $\rho_{\text{Lösung}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$ (Dichte von Wasser); $\rho_{\text{Korn}} = 3,22 \text{ g cm}^{-3}$ (Dichte von SiC; SiC hat von allen abzutrennenden Mineralen wie Spinell, Chromit oder Korund die geringste Dichte und sinkt daher am langsamsten nach unten); $g = 981 \text{ cm s}^{-2}$ (Erdbeschleunigung, Methode 2) oder $g = R \cdot \omega^2$ (Zentrifugenbeschleunigung, Methode 3) mit $R = 12 \text{ cm}$ (mittl. Abstand der Körner zur Rotorachse) und $\omega = 2\pi \cdot 71,667 \text{ s}^{-1}$, $t = 86400 \text{ s}$ (1 Tag; Methode 2) und 1800 s (30 Minuten; Methode 3).

B.2. Berechnung der Säulendichten von CH_x -Gruppen

Das Mengenverhältnis von CH- zu CH_2 - zu CH_3 -Gruppen in einer Probe läßt sich anhand der folgenden Formel bestimmen:

$$\frac{\int_{v_1}^{v_2} \tau(v) d(v)}{A} = N$$

mit $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \tau(\nu) d(\nu)$ = Intensität der beobachteten Absorptionbande der CH_x -Gruppe [cm^{-1}], A = Absorptionskonstante [cm Molekül^{-1}], N = Säulendichte [Molekül cm^{-2}]. Die in der Berechnung verwendeten Absorptionskonstanten von $5 \cdot 10^{-18} \text{ cm/Molekül}$ bzw. $1 \cdot 10^{-17} \text{ cm/Molekül}$ für die von CH_2 -Gruppen erzeugte Absorptionsbande bei 2925 cm^{-1} und die von CH_3 -Gruppen verursachte Bande bei 2955 cm^{-1} stammen aus *Tielens et al.* (1996), die Absorptionskonstante $4 \cdot 10^{-18} \text{ cm/Molekül}$ von der von CH -Gruppen verursachten Absorptionskonstante bei 2880 cm^{-1} wurde dem Artikel von *Allamandola et al.* (1992) entnommen.

B.3. Abschätzung des Stickstoffgehalts in Diamanten anhand der stickstoffinduzierten Absorptionsbanden

Die Menge des Stickstoffs, der in einer bestimmten Konfiguration im Diamanten eingebaut wurde, läßt sich mit Hilfe der Absorptionsbanden der entsprechenden Stickstoffkonfiguration im infraroten und ultravioletten Spektralbereich abschätzen. Die Formel dafür lautet:

$$p = \frac{(-\ln T) \cdot \rho \cdot A}{k \cdot m}$$

mit p = Menge des Stickstoffs [at.ppm], T = Transmission der Probe, ρ = Dichte des Diamanten [g cm^{-3}], A = durchstrahlte Fläche [cm^2], k = Absorptionskoeffizient [$\text{cm}^{-1} \text{ at.ppm}^{-1}$] und m = Masse des Diamanten [g].

Für die Berechnung verwendete Werte: T = mit Hilfe der Referenztablette korrigiertes Spektrum ($T_{\text{Probe}}/T_{\text{Referenz}}$); $\rho = 3,51 \text{ g cm}^{-3}$ und $A = 0,196$ bzw. $1,327 \text{ cm}^2$ in Abhängigkeit vom Tablettendurchmesser.

B.4. Abschätzung des mittleren Abstandes der präsolaren Diamanten im Meteoriten

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die präsolaren Diamanten die Form eines Würfels haben berechnet sich der mittlere Abstand zwischen zwei Diamanten im Meteorit wie folgt:

$$a_{\text{Dia}} = \sqrt[3]{\frac{100 \cdot V_{\text{Dia}} \cdot \rho_{\text{Dia}}}{\rho_{\text{Met}} \cdot X_{\text{Dia}}}}$$

mit a_{Dia} = mittlerer Abstand zwischen zwei Diamanten im Meteoriten [cm], V_{Dia} = Volumen eines Diamanten [cm^3], ρ_{Dia} = Dichte der Diamanten [g cm^{-3}], ρ_{Met} = Dichte des Meteoriten [g cm^{-3}] und X_{Dia} = Anteil der Diamanten am meteoritischen Gesamtmaterial [%].

Für die Berechnung verwendet wurden folgende Werte: $V_{\text{Dia}} = (1 \cdot 10^{-7})^3$ bzw. $(3 \cdot 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$ für mittlere Durchmesser der Diamantkörner von 1 bzw. 3 nm; $\rho_{\text{Dia}} = 3,51 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{Met}} = 3,65 \text{ g cm}^{-3}$ und $X_{\text{Dia}} = 0,04 \text{ Gew.}\%$ (das entspricht ungefähr den von *Amari et al.* (1994) bestimmten Anteil von 400 ppm Diamanten im Meteoriten Murchison).

Literatur

- Alexander, C., 1997: Wolf-Rayet stars and their nucleosynthetic signatures in meteorites. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 2, S. 179–202. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Alexander, C., J. Arden, R. Ash und C. Pillinger, 1990: Presolar components in the ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **99**, 220–229.
- Allamandola, L., S. Sandford, A. Tielens und T. Herbst, 1992: Infrared spectroscopy of dense clouds in the C-H stretch region: Methanol and “Diamonds”. *The Astrophysical Journal*, **399**, 134–146.
- Allamandola, L., S. Sandford, A. Tielens und T. Herbst, 1993: Diamonds in dense molecular clouds: A challenge to the standard interstellar medium paradigm. *Science*, **260**, 64–66.
- Almeida, R. M. und L. F. Santos, 1989: Structure and properties of long-wavelength-transmitting halide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **72**, 2065–2070.
- Amari, S., R. S. Lewis und E. Anders, 1994: Interstellar grains in meteorites: I. Isolation of SiC, graphite, and diamond; size distributions of SiC and graphite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 459–470.
- Amari, S. und E. Zinner, 1997: Supernova grains from meteorites. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 4, S. 287–305. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Anders, E. und N. Grevesse, 1989: Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 197–214.
- Anders, E. und E. Zinner, 1993: Interstellar grains in primitive meteorites: Diamond, silicon carbide, and graphite. *Meteoritics & Planetary Science*, **28**, 490–514.
- Andersen, A. C., U. G. Jørgensen, F. M. Nicolaisen, P. G. Sørensen und K. Glejbøl, 1998: Spectral features of presolar diamonds in the laboratory and in carbon star atmospheres. *Astronomy and Astrophysics*, **330**, 1080–1090.
- Ando, T., K. Yamamoto, M. Ishi, M. Kamo und Y. Sato, 1993: Vapor-phase oxidation of diamond surfaces in O₂ studied by diffuse reflectance fourier-transform infrared and

- temperature-programmed desorption spectroscopy. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **89**, 3635–3640.
- Angus, J. C. und C. C. Hayman, 1988: Low-pressure, metastable growth of diamond and „diamondlike“ phases. *Science*, **241**, 913–921.
- Arendt, R., E. Dwek und S. Moseley, 1999: Newly synthesized elements and pristine dust in the Cassiopeia A supernova remnant. *The Astrophysical Journal*, **521**, 234–245.
- Bachmann, P. K., D. Leers und H. Lydtin, 1991: Towards a general concept of diamond chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, **1**, 1–12.
- Banhart, F., 1997: Diamantbildung in „Kohlenstoffzwiebeln“. *Physikalische Blätter*, **53**, 33–35.
- Banhart, F., 1999: Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, **62**, 1181–1221.
- Banhart, F. und P. Ajayan, 1996: Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, **382**, 433–435.
- Begemann, B., J. Dorschner, T. Henning und H. Mutschke, 1996: Optical properties of glassy SiS₂ and the 21 micron feature. *The Astrophysical Journal, Letters*, **464**, L195–198.
- Beintema, D., M. van den Ancker et al., 1996: The rich spectrum of circumstellar PAHs. *Astronomy and Astrophysics*, **315**, L369–L372.
- Bernatowicz, T., S. Amari, E. Zinner und R. Lewis, 1991: Interstellar grains within interstellar grains. *The Astrophysical Journal, Letters*, **373**, L73–L76.
- Bernatowicz, T. J. und R. Cowsik, 1997: Conditions in stellar outflows inferred from laboratory studies of presolar grains. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 5, S. 451–474. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Besmehn, A., P. Hoppe, R. Strebel und U. Ott, 1999: Search for extinct ²⁶Al in diamonds from the Allende meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, **34**, A11.
- Blake, D. F., F. Freund et al., 1988: The nature and origin of interstellar diamond. *Nature*, **332**, 611–613.
- Braatz, A., J. Dorschner, T. Henning, C. Jäger und U. Ott, 1998: Infrared spectra of presolar diamonds: The influence of chemical preparation. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**, A21.
- Buerki, P. R., 1991: *CO₂-Laser induzierte Gasphasensynthesen von Siliziumnitrid und Diamant*. Dissertation, Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Bern, Schweiz.
- Bühler, R., 1992: *Meteorite: Urmaterie aus dem interplanetaren Raum*. Weltbild Verlag, Augsburg.

- Burns, R. und G. Davies, 1997: Growth of synthetic diamond. In: J. Field (Hg.), *The properties of natural and synthetic diamonds*, Kap. 10, S. 395–422. Academic Press, Harcourt Brace & Company, San Diego, London, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto.
- Buseck, P. R. und X. Hua, 1993: Matrices of carbonaceous chondrite meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **21**, 255–305.
- Buss, R., H. J. Lamers und T. P. Snow, 1989: Grain ultraviolet extinction properties of recently discovered post asymptotic giant branch stars. *The Astrophysical Journal*, **347**, 977–988.
- Carey, W., E. Zinner, P. Fraundorf und R. Lewis, 1987: Ion probe and TEM studies of a diamond bearing Allende residue. *Meteoritics & Planetary Science*, **22**, 349–350.
- Chang, H.-C., J.-C. Lin, J.-Y. Wu und K.-H. Chen, 1995: Infrared spectroscopy and vibrational relaxation of CH_x and CD_x stretches on synthetic diamond nanocrystal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, **99**, 11081–11088.
- Cheng, C.-L., J.-C. Lin, H.-C. Chang und J.-K. Wang, 1996: Characterization of CH stretches on diamond C(111) single- and nanocrystal surfaces by infrared absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, **105**, 8977–8978.
- Chrenko, R., H. Strong und R. Tuft, 1971: Dispersed paramagnetic nitrogen content of large laboratory diamonds. *Philosophical Magazine*, **23**, 313–318.
- Chrenko, R., R. Tuft und H. Strong, 1977: Transformation of the state of nitrogen in diamond. *Nature*, **270**, 141–144.
- Clark, C., A. Collins und G. Woods, 1997: Absorption and luminescence spectroscopy. In: J. Field (Hg.), *The properties of natural and synthetic diamonds*, Kap. 1, S. 36–80. Academic Press, Harcourt Brace & Company, San Diego, London, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto.
- Clark, C. und S. Davey, 1984: One-phonon infrared absorption in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **17**, 1127–1140.
- Clark, C., P. Dean und P. Harris, 1964: Intrinsic edge absorption in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **277**, 312–329.
- Clarke, R. S., E. Jarosewich, B. Mason, J. Nelen, M. Gómez und J. R. Hyde, 1970: The Allende, Mexico, meteorite shower. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, S. 1–53.
- Clayton, D. D., 1976: Spectrum of carbonaceous-chondrite fission xenon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 563–565.
- Clayton, D. D., 1981: Some key issues in isotopic anomalies: Astrophysical history and aggregation. *Lunar and Planetary Science Conference*, **12B**, 1781–1802.
- Clayton, D. D., 1989: Origin of heavy xenon in meteoritic diamonds. *The Astrophysical Journal*, **340**, 613–619.

- Clayton, D. D., S. Amari und E. Zinner, 1997: Dust from supernovae. *Astrophysics and Space Science*, **251**, 355–374.
- Clayton, D. D., B. S. Meyer, C. I. Sanderson, S. S. Russell und C. Pillinger, 1995: Carbon and nitrogen isotopes in type II supernova diamonds. *The Astrophysical Journal*, **447**, 894–905.
- Colangeli, L., V. Mennella, J. Stephens und E. Bussolletti, 1994: Laboratory simulation of microdiamonds present in space. *Astronomy and Astrophysics*, **248**, 583–592.
- Collins, A., 1980: Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **13**, 2641–2650.
- Collins, R. und H. Fan, 1954: Infrared lattice absorption bands in germanium, silicon, and diamond. *Physical Review*, **93**, 674–678.
- Daulton, T., D. Eisenhour, T. Bernatowicz, R. Lewis und P. Buseck, 1996: Genesis of presolar diamonds: Comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4853–4872.
- Daulton, T., M. Ozima und Y. Shukolyukov, 1995: Radiation-induced nano-diamond formation and its implications for interstellar diamonds. *Lunar and Planetary Science Conference*, **26**, 313–314.
- Davies, G., 1977: The optical properties of diamond. *Chemistry and Physics of Carbon*, **13**, 1–143.
- DeVries, R., 1997: Diamonds from warm water. *Nature*, **385**, 485.
- d'Hendecourt, L., M. J. de Muizon, E. Dartois, M. Breitfellner, P. Ehrenfreund, J. Breit, F. Boulanger, J. Puget und H. Habing, 1996: ISO-SWS observations of solid state features towards RAFGL 7009S. *Astronomy and Astrophysics*, **315**, L365–L368.
- Dischler, B. und C. Wild (Hg.), 1998: *Low-pressure synthetic diamond - Manufacturing and applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo.
- Dischler, B., C. Wild, W. Müller-Sebert und P. Koidl, 1993: Hydrogen in polycrystalline diamond. *Physica B*, **185**, 217–221.
- Dorschner, J. und T. Henning, 1995: Dust metamorphosis in the galaxy. *The Astronomy and Astrophysics Review*, **6**, 271–333.
- Duley, W., 1995: Diamond, aromatic, and aliphatic components of interstellar dust grains: random covalent networks in carbonaceous grains. *The Astrophysical Journal*, **445**, 240–245.
- Edwards, D. F., 1985: Cubic Carbon (Diamond). In: E. Palik (Hg.), *Handbook of optical constants of solids*, S. 665–673. Academic Press Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.
- Evans, S., 1997a: Surface properties of diamond. In: J. Field (Hg.), *The properties of natural and synthetic diamonds*, Kap. 4, S. 181–214. Academic Press, Harcourt

- Brace & Company, San Diego, London, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto.
- Evans, T., 1997b: Aggregation of nitrogen in diamond. In: J. Field (Hg.), *The properties of natural and synthetic diamonds*, Kap. 6, S. 259–290. Academic Press, Harcourt Brace & Company, San Diego, London, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto.
- Evans, T. und Z. Qi, 1982: The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **381**, 159–178.
- Falbe, J. und M. Regitz (Hg.), 1995: *Römpp Chemie Lexikon*, Bd. 2. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 9. Aufl.
- Fanciulli, M. und T. Moustakas, 1993: Defect in diamond thin films. *Physical Review B*, **48**, 14982–14988.
- Field, J., 1997: Appendix: Tables of properties. In: J. Field (Hg.), *The properties of natural and synthetic diamonds*, Kap. 18, S. 667–699. Academic Press, Harcourt Brace & Company, San Diego, London, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto.
- Fitzpatrick, E. L. und D. Massa, 1990: An analysis of the shapes of ultraviolet extinction curves. III. An atlas of ultraviolet extinction curves. *The Astrophysical Journal, Supplement Series*, **72**, 163–189.
- Fraundorf, P., G. Fraundorf, T. Bernatowicz, R. Lewis und M. Tang, 1989: Stardust in the TEM. *Ultramicroscopy*, **27**, 401–412.
- Frenklach, M., R. Kematik, D. Huang, W. Howard, K. Spear, A. Phelps und R. Koba, 1989: Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase. *Journal of Applied Physics*, **66**, 395–399.
- Fuchs, L. H., E. Olsen und K. J. Jensen, 1973: Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*.
- Garcia-Lario, P., A. Manchado, A. Ulla und M. Manteiga, 1999: Infrared space observatory observations of IRAS 16594-4656: A new proto-planetary nebula with a strong 21 micron dust feature. *The Astrophysical Journal*, **513**, 941–946.
- Gmelin, 1953: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Nr. 9, Teil A. de Gruyter Verlag, 8. Aufl.
- Graeff, C., E. Rohrer, C. Nebel, M. Stutzmann, H. Güttler und R. Zachai, 1996: Optical excitation of paramagnetic nitrogen in chemical vapor deposited diamond. *Applied Physics Letters*, **69**, 3215–3217.
- Greenberg, J. und G. Chlewicki, 1983: A far-ultraviolet extinction law: What does it mean? *The Astrophysical Journal*, **272**, 563–578.
- Guillois, O., G. Ledoux und C. Reynaud, 1999: Diamond infrared emission bands in circumstellar media. *The Astrophysical Journal, Letters*, **521**, L133–L136.

- Hardy, J. und S. Smith, 1961: Two-phonon infra-red lattice absorption in diamond. *Philosophical Magazine*, **6**, 1163–1172.
- Harris, J., 1997: Diamond geology. In: J. Field (Hg.), *The properties of natural and synthetic diamonds*, Kap. 9, S. 345–393. Academic Press, Harcourt Brace & Company, San Diego, London, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto.
- Hediger, H. J., 1971: *Infrarotspektroskopie - Grundlagen, Anwendungen, Interpretation*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main.
- Heide, F., 1988: *Kleine Meteoritenkunde*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 3. Aufl.
- Henning, T., S. Chan und R. Assendorp, 1996: The nature of objects with a 21- μ m feature. *Astronomy and Astrophysics*, **312**, 511–520.
- Hill, H., L. d'Hendecourt, C. Perron und A. Jones, 1997: Infrared spectroscopy of interstellar nanodiamonds from the Orgueil meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, **32**, 713–718.
- Hill, H., A. Jones und L. D'Hendecourt, 1998: Diamonds in carbon-rich proto-planetary nebulae. *Astronomy and Astrophysics*, **336**, L41–L44.
- Holder, S., L. Rowan und J. Krebs, 1994: Electron paramagnetic resonance forbidden transitions from hydrogen in polycrystalline diamond films. *Applied Physics Letters*, **64**, 1091–1093.
- Holleman, A. und E. Wiberg, 1985: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 91. Aufl.
- Holleman, A., E. Wiberg und N. Wiberg, 1995: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 101. Aufl.
- Holly, S. und P. Sohár, 1975: *Absorption spectra in the infrared region - Theoretical and technical introduction*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Huss, G. R. und R. S. Lewis, 1994a: Noble gases in presolar diamonds I: Three distinct components and their implications for diamond origins. *Meteoritics & Planetary Science*, **29**, 791–810.
- Huss, G. R. und R. S. Lewis, 1994b: Noble gases in presolar diamonds II: Component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics & Planetary Science*, **29**, 811–829.
- Huss, G. R. und R. S. Lewis, 1995: Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 115–160.
- Jäger, C., 1997: *Experimentelle Untersuchungen zur Kohlenstoffkomponente des kosmischen Staubes*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- Jia, H., J. Shinar, D. Lang und M. Pruski, 1993: Nature of the native-defect ESR and hydrogen-dangling-bond centers in thin diamond films. *Physical Review B*, **48**, 17595–17598.

- Jiang, T., K. Xu und S. Ji, 1996: FTIR studies on the spectral changes of the surface functional groups of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation after treatment in hydrogen, nitrogen, methane and air at different temperatures. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **92**, 3401–3406.
- Jones, A. und L. d’Hendecourt, 2000: Interstellar nanodiamonds: the carriers of mid-infrared emission bands? *Astronomy and Astrophysics*, **355**, 1191–1200.
- Jones, A., A. Tielens, D. Hollenbach und C. McKee, 1997: The propagation and survival of interstellar grains. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 7, S. 595–613. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Jørgensen, U., 1988: Formation of Xe-HL-enriched diamonds in stellar environments. *Nature*, **332**, 702–705.
- Justtanont, K., M. Barlow, C. Skinner, P. Roche, D. Aitken und C. Smith, 1996: Mid-infrared spectroscopy of carbon-rich post-AGB objects and detection of the PAH molecule chrysene. *Astronomy and Astrophysics*, **309**, 612–628.
- Kallemeyn, G. W. und J. T. Wasson, 1981: The compositional classification of chondrites - I. The carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 1217–1230.
- Kanda, H. und S. Yamaoka, 1993: Inhomogeneous distribution of nitrogen impurities in {111} growth sectors of high pressure synthetic diamond. *Diamond and Related Materials*, **2**, 1420–1423.
- Kevan, L. und M. Bowman (Hg.), 1990: *Modern pulsed and continuous-wave electron spin resonance*. Wiley, New York.
- Koblitz, J., 1994-1997: MetBase Version 3.2 für Windows, Meteorite Data Retrieval Software. Datenbank. Copyright by Jörn Koblitz, Im Neuen Felde 16, 28870 Fisscherhude, Germany.
- Kovach, J. J., A. L. Hiser und J. Clarence Karr, 1975: Far-infrared spectroscopy of minerals. In: J. Clarence Karr (Hg.), *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, Kap. 9, S. 231–254. Academic Press.
- Krot, A. N., E. Scott und M. E. Zolensky, 1995: Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites: Nebular or asteroidal processing? *Meteoritics & Planetary Science*, **30**, 748–775.
- Kunz, G. F., 1888: Diamonds in meteorites. *Science*, **11**, 118–119.
- Kuznetsov, V., A. Chuvilin, E. Moroz, V. Kolomiichuk, S. Shaikhutdinov, Y. Butenko und I. Mal’kov, 1994a: Effect of explosion conditions on the structure of detonation soots: Ultradisperse diamond and onion carbon. *Carbon*, **32**, 873–882.
- Kuznetsov, V. L., A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal’kov und V. M. Titov, 1994b: Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chemical Physics Letters*, **222**, 343–348.

- Kwok, S., B. Hrivnak, T. Geballe und P. Langill, 1993: UKIRT CGS3 observations of new IRAS 21 μm sources. In: S. Kwok (Hg.), *Astronomical Infrared Spectroscopy: Future Observational Directions*, Bd. 41, S. 123–124. Astronomical Society of the Pacific Conference Series, San Francisco.
- Lacy, J., H. Faraji, S. Sandford und L. Allamandola, 1998: Unraveling the 10 Micron „Silicate“ Feature of Protostars: The Detection of Frozen Interstellar Ammonia. *The Astrophysical Journal*, **501**, L105–L109.
- Larson, H. P., D. S. Davis, J. H. Black und U. Fink, 1985: Interstellar absorption features toward the compact infrared source W33A. *The Astrophysical Journal*, **299**, 873–880.
- Lattanzio, J. und A. Boothroyd, 1997: Stars through the AGB phase. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 2, S. 85–114. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Lax, M. und E. Burstein, 1955: Infrared lattice absorption in ionic and homopolar crystals. *Physical Review*, **97**, 39–52.
- Lewis, R. S., 1994: Precision noble gas measurements on presolar diamonds from the Murchison meteorite. *Lunar and Planetary Science Conference*, **25**, 793–794.
- Lewis, R. S., E. Anders und B. T. Draine, 1989: Properties, detectability and origin of interstellar diamonds in meteorites. *Nature*, **339**, 117–121.
- Lewis, R. S., G. R. Huss, E. Anders, Y. Liu und R. Schmitt, 1991: Elemental abundance pattern in presolar diamonds. *Meteoritics & Planetary Science*, **26**, 363–364.
- Lewis, R. S., M. Tang, J. F. Wacker, E. Anders und E. Steel, 1987: Interstellar diamonds in meteorites. *Nature*, **326**, 160–165.
- Li, A. und J. M. Greenberg, 1997: A unified model of interstellar dust. *Astronomy and Astrophysics*, **323**, 566–584.
- Liese, H. C., 1975: Selected terrestrial minerals and their infrared absorption spectral data (4000–300 cm^{-1}). In: J. Clarence Karr (Hg.), *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, Kap. 8, S. 197–229. Academic Press.
- Lodders, K. und B. Fegley, 1997: Condensation chemistry of carbon stars. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 5, S. 391–423. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Loubser, J. und J. van Wyk, 1978: Electron spin resonance in the study of diamond. *Reports on Progress in Physics*, **41**, 1201–1248.
- Lumpkin, G. R., 1981: Electron microscopy of carbonaceous matter in Allende acid residues. *Lunar and Planetary Science Conference*, **12B**, 1153–1166.
- Mecke, R. und F. Langenbucher, 1965: *Infrared spectra of selected chemical compounds / Infrarotspektren ausgewählter chemischer Verbindungen*, Bd. 6. Heyden & Son Limited, London, UK.

- Megier, A., J. Krelowski, P. Patriarchi und S. Aiello, 1997: A survey of vacuum-ultraviolet extinction curves based on international ultraviolet explorer spectra. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **292**, 853–862.
- Merchel, S., 1998: *Über die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Köln, Deutschland.
- Merchel, S., 1999: A faster way to presolar grains: Pure diamonds in just seven days. *Meteoritics & Planetary Science*, **34**, A81.
- Morelli, D. T., T. A. Perry und J. W. Farmer, 1993: Phonon scattering in neutron-irradiated diamond. *Physical Review B*, **47**, 131–139.
- Mutschke, H., J. Dorschner, T. Henning, C. Jäger und U. Ott, 1995: Facts and artifacts in interstellar diamond spectra. *The Astrophysical Journal, Letters*, **454**, L157–L160.
- Nittler, L. R., P. Hoppe et al., 1995: Silicon nitride from supernovae. *The Astrophysical Journal, Letters*, **453**, L25–L28.
- Omont, A., P. Cox, S. Moseley, W. Glaccum, S. Casey, T. Forveille, R. Szczerba und K. Chan, 1995a: Mid- and far-infrared emission bands in C-rich proto-planetary nebulae. In: M. Haas, J. Davidson und E. Erickson (Hg.), *Airborne Astronomy Symposium on the Galactic Ecosystem: From Gas to Stars to Dust*, Bd. 73, S. 413–418. Astronomical Society of the Pacific Conference Series, San Francisco.
- Omont, A., S. Moseley et al., 1995b: The 30 micron emission band in carbon-rich pre-planetary nebulae. *The Astrophysical Journal*, **454**, 819–825.
- Ott, U., 1993: Interstellar grains in meteorites. *Nature*, **364**, 25–33.
- Ozima, M. und M. Tatsumoto, 1997: Radiation-induced diamond crystallization: Origin of carbonados and its implications on meteorite nano-diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 369–376.
- Painter, P., M. Starsinic und M. Coleman, 1985: Determination of functional groups in coal by Fourier Transform Interferometry. In: J. R. Ferraro und L. J. Basile (Hg.), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Applications to Chemical Systems*, Bd. 4, Kap. 5, S. 169–241. Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.
- Palmer, D., 1993: Rate of production of radiation damage in diamond (especially by electrons in the MeV range). In: G. Davies (Hg.), *Properties and growth of diamond*, Kap. 5.1, S. 143–152. emis, Datareviews Series No. 9, Inspec publication, UK, 1994.
- Palumbo, M., A. Tielens und A. Tokunaga, 1995: Solid carbonyl sulfide (OCS) in W33A. *The Astrophysical Journal*, **449**, 674–680.
- Pendleton, Y., A. Tielens, A. Tokunaga und M. Bernstein, 1999: The interstellar 4.62 micron band. *The Astrophysical Journal*, **513**, 294–304.
- Richter, S., U. Ott und F. Begemann, 1998: Tellurium in pre-solar diamonds as an indicator for rapid separation of supernova ejecta. *Nature*, **391**, 261–263.

- Robertson, J., 1986: Amorphous carbon. *Advances in Physics*, **35**, 317–374.
- Rohrer, E., C. Graeff, R. Janssen, C. Nebel, M. Stutzmann, H. Güttler und R. Zachai, 1996: Nitrogen-related dopant and defect states in CVD diamond. *Physical Review B*, **54**, 7874–7880.
- Russell, S. S., J. W. Arden und C. Pillinger, 1991: Evidence for multiple sources of diamond from primitive chondrites. *Science*, **254**, 1188–1191.
- Russell, S. S., J. W. Arden und C. Pillinger, 1996: A carbon and nitrogen isotope study of diamond from primitive chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **31**, 343–355.
- Salisbury, J. M., L. S. Walter, N. Vergo und D. M. D’Aria, 1991: *Infrared (2.1-25 μ m) spectra of minerals*. The John Hopkins University Press, Baltimore and London.
- Sandford, S. A., 1996: The inventory of interstellar materials available for the formation of the solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, **31**, 449–476.
- Saslaw, W. C. und J. E. Gaustad, 1969: Interstellar dust and diamonds. *Nature*, **221**, 160–162.
- Scheffler, H., 1988: *Interstellare Materie*. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden.
- Scheffler, H. und H. Elsässer, 1990: *Physik der Sterne und der Sonne*. BI-Wissenschaftsverlag Mannheim, Wien, Zürich, 2. Aufl.
- Schutte, W., A. Tielens und S. Sandford, 1991: 10 micron spectra of protostars and the solid methanol abundances. *The Astrophysical Journal*, **383**, 523–529.
- Seab, C. und J. Shull, 1983: Shock processing of interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, **275**, 652–660.
- Skinner, C., 1992: Methanol ice in the protostar GL 2136. *The Astrophysical Journal, Letters*, **399**, L79–L82.
- Smith, P. P. und P. R. Busek, 1981: Graphitic carbon in the Allende meteorite: A microstructural study. *Science*, **212**, 322–324.
- Smith, W., P. Sorokin, I. Gelles und G. Lasher, 1959: Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond. *Physical Review*, **115**, 1546–1552.
- Speck, A., M. Barlow und C. Skinner, 1997: The nature of the silicon carbide in carbon star outflows. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **288**, 431–456.
- Starrfield, S., R. Gehrz und J. Truran, 1997: Dust formation and nucleosynthesis in the nova outburst. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 2, S. 203–234. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Steger, W. E., K. Dathe, R. Herzsuh, A. Mehlhorn, B. Müller und E. Müller, 1992: *Strukturanalytik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart.

- Stöffler, D., K. Keil und E. R. Scott, 1991: Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 3845–3867.
- Talbot-Possonby, D., M. Newton, J. Baker, G. Scarsbrook, R. Sussmann und A. Whitehead, 1998: EPR and optical studies on polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition and annealed between 1100 and 1900 K. *Physical Review B*, **57**, 2302–2309.
- Tielens, A., 1997: Deuterium and interstellar chemical processes. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Pre-solar Materials*, Kap. 6, S. 523–544. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.
- Tielens, A., C. Seab, D. Hollenbach und C. McKee, 1987: Shock processing of interstellar dust: Diamonds in the sky. *The Astrophysical Journal*, **319**, L109–L113.
- Tielens, A., D. Wooden, L. Allamandola, J. Bregman und F. Witteborn, 1996: The infrared spectrum of the galactic center and the compositions of interstellar dust. *The Astrophysical Journal*, **461**, 210–222.
- Ugarte, D., 1995: Interstellar graphitic particles generated by annealing of nanodiamonds and their relation to the 2175 peak carrier. *The Astrophysical Journal, Letters*, **443**, L85–L88.
- Unsöld, A. und B. Baschek, 1988: *Der neue Kosmos*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 4. Aufl.
- Van Schmus, W. und J. Hayes, 1974: Chemical and petrographic correlations among carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 47–64.
- Vanderbilt, D. und S. G. Louie, 1984: Total energies of diamond (111) surface reconstructions by a linear combination of atomic orbitals method. *Physical Review B*, **30**, 6118–6130.
- Virag, A., B. Wopenka, S. Amari, E. Zinner, E. Anders und R. S. Lewis, 1992: Isotopic, optical, and trace element properties of large single SiC grains from the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1715–1733.
- Virag, A., E. Zinner, R. S. Lewis und M. Tang, 1989: Isotopic compositions of H, C, and N in C δ diamonds from the Allende and Murray carbonaceous chondrites. *Lunar and Planetary Science Conference*, **20**, 1158–1159.
- Walker, J., 1979: Optical absorption and luminescence in diamond. *Reports on Progress in Physics*, **42**, 1605–1659.
- Weast, R. C. (Hg.), 1970-71: *Handbook of chemistry and physics*. The Chemical Rubber Company Co., 18901 Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio, 44128, 51. Aufl.
- Weil, J. A., J. R. Bolton und J. E. Wertz, 1994: *Electron paramagnetic resonance - Elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- Weinshank, E., 1889: Ueber einige Bestandtheile des Meteoreisens von Magura, Arva, Ungarn. *Annalen des k.k. naturhistorischen Hofmuseums Wien*, **40**, 93–101.

- Wickramasinghe, N. und F. Hoyle, 1998: Microdiamonds and the ultraviolet extinction of starlight. *Astrophysics and Space Science*, **259**, 379–383.
- Wiik, H., 1956: The chemical composition of some stony meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **9**, 279–289.
- Woods, G., 1992a: Interconversion between the various forms of nitrogen in diamond. In: G. Davies (Hg.), *Properties and growth of diamond*, Kap. 3.8, S. 98–102. emis, Datareviews Series No. 9, Inspec publication, UK, 1994.
- Woods, G., 1992b: The ‘type’ terminology for diamond. In: G. Davies (Hg.), *Properties and growth of diamond*, Kap. 3.1, S. 83–93. emis, Datareviews Series No. 9, Inspec publication, UK, 1994.
- Zadnik, M. und U. Ott, 1998: Studies of (not only) noble-gas release from presolar diamond. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**, A170.
- Zhao, X.-Z., R. Roy, K. A. Cherian und A. Badzin, 1997: Hydrothermal growth of diamond in metal-C-H₂O systems. *Nature*, **385**, 513–515.
- Zhou, X., G. Watkins, K. M. Rutledge, R. Messmer und S. Chawla, 1996: Hydrogen-related defects in polycrystalline CVD diamonds. *Physical Review B*, **54**, 7881–7890.
- Zinner, E., 1997: Presolar material in meteorites: an overview. In: T. J. Bernatowicz und E. Zinner (Hg.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, Kap. 1, S. 3–26. AIP Conference Proceedings 402, American Institute of Physics.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die großzügige Förderung des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz und die gute Zusammenarbeit mit dem Astrophysikalischen Institut und der Universitätssternwarte in Jena möglich gemacht. Mein besonderer Dank gilt daher Prof. Th. Henning, der die Betreuung dieser Arbeit übernahm und mir wertvolle Hinweise und Ratschläge gab, und Dr. habil. U. Ott, der meine vielen Fragen geduldig beantwortete und mir im Verlauf der Arbeit immer wieder mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei Ch. Sudek und G. Born für ihre tatkräftige Hilfe bei der langwierigen und schwierigen Isolation der Diamanten aus dem meteoritischen Material.

Außerdem danke ich W. Teuschel für seine Hilfestellungen bei der Bedienung des Infrarot- und des UV/VIS-Spektrometers, Dr. Th. Höche für die Elektronenbeugungsbilder der präsolaren Diamanten, Dr. F. Banhart und Y. Lyutovich für die *in-situ* Beobachtungen der Diamanten unter dem hochauflösenden Elektronenmikroskop, Dr. G. Jeschke für die Messung der elektronenparamagnetischen Resonanz präsolarer Diamanten, Dr. A. Verchovsky für die Messung der Stickstoffisotope der präsolaren Diamanten, Dr. Th. Stelzner für die Messung der präsolaren Diamanten im Hochtemperaturmassenspektrometer, Dr. E. Birckner für die Lumineszenzmessungen an Explosionsdiamanten, S. Herrmann für die Messungen der präsolaren Diamanten im Edelgasmassenspektrometer, W. Dindorf für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes verschiedener Diamanten, J. Huth für die Hilfe bei den SEM/EDX-Messungen und Dr. F. Wlotzka für die Bilder der Meteorite Allende, Murchison und ALHA 81032.

Durch Gespräche mit meinen Kollegen Dr. C. Jäger, Dr. H. Mutschke, Dr. J. Dorschner, Dr. M. Schnaiter, Dr. A. Andersen, Dr. M. Werner, Dr. S. Merchel und Dr. S. Russell bekam ich wertvolle Hilfen und Anregungen, wofür ich ihnen herzlich danke. Ebenso möchte ich mich für die anregenden Gespräche bei Prof. W. Richter bedanken.

Ich danke Prof. M. Ozima (Department of Earth & Planetary Physics, University of Tokyo, Tokyo, Japan) für die zu Vergleichszwecken zur Verfügung gestellten Carbonados aus Zentralafrika und Dr. A. Koscheev für die Explosionsdiamanten.

Zum Schluß möchte ich mich für die Unterstützung und die Hilfe meines Ehemannes Dr. S. Siano bedanken, die ich nicht hätte missen wollen.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Offenbach, den 22. November 2000

Lebenslauf

Braatz, Anja Ulrike
geboren am 30.6.1967 in Hannover
verheiratet

1973-1977	Besuch der Ratsschule Berenbostel
1977-1986 1986	Besuch der Integrierten Gesamtschule Garbsen Abitur
1986-1993 1992-1993	Mineralogiestudium an der Universität Hannover Diplomarbeit, Thema: „Untersuchung und Klassifikation von 12 Meteoriten aus der Nullarbor Plain, Australien“
1993	Hochschulabschluß an der Universität Hannover, Studienabschluß als Diplom-Mineralogin
1994-1995	Weiterbildung zur „Referentin für Qualitätsmanagement“ durch die Profil-GmbH Hannover
1995-1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Kosmochemie, in Mainz. Promotionsstudium im Rahmen der Arbeitsgruppe „Staub in Sternentstehungsgebieten“ der Max-Planck-Gesellschaft, welche im Jahr 1997 Teil des „Astrophysikalischen Instituts und Universitätssternwarte“ der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurde
1999-2000	Weiterbildung zur „Softwareentwicklerin und Datenbankadministratorin“ bei der TÜV-Akademie Rheinland, Geschäftsstelle Offenbach

Offenbach, den 22. November 2000